

Ana Santidrián García

Procesado químico-físico de nanomateriales de carbono para la preparación de tintas y películas funcionales

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Ansón Casaos, Alejandro
Muñoz de Miguel, Edgar

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

PROCESADO QUÍMICO-FÍSICO DE
NANOMATERIALES DE CARBONO PARA LA
PREPARACIÓN DE TINTAS Y PELÍCULAS
FUNCIONALES

Autor

Ana Santidrián García

Director/es

Ansón Casaos, Alejandro
Muñoz de Miguel, Edgar

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2019



Universidad
Zaragoza

PROCESADO QUIMICO-FISICO DE NANOMATERIALES DE CARBONO PARA LA PREPARACIÓN DE TINTAS Y PELÍCULAS FUNCIONALES

TESIS DOCTORAL

Ana Santidrián García

2019



**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
(CSIC).**

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



PROCESADO QUÍMICO-FÍSICO DE NANOMATERIALES DE CARBONO PARA LA PREPARACIÓN DE TINTAS Y PELÍCULAS FUNCIONALES

Memoria presentada en el marco del Programa de Doctorado de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, para optar al grado de Doctor por:

Ana Santidrián García

Mayo 2019

Directores:

Alejandro Ansón Casaos

Edgar Muñoz de Miguel

Alejandro Ansón Casaos y Edgar Muñoz de Miguel
Científicos Titulares del Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

CERTIFICAN

Que la Memoria, titulada

**“Procesado químico-físico de nanomateriales de carbono
para la preparación de tintas y películas funcionales”**

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de
Carboquímica ICB-CSIC por Dña. Ana Santidrián García,
autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en
Zaragoza, a 29 de mayo del 2019.

Dr. Alejandro Ansón Casaos

Dr. Edgar Muñoz de Miguel

Agradecimientos

Me gustaría empezar estos agradecimientos con palabras hacia mis directores de Tesis Doctoral: Alejandro y Edgar. ¡Gracias! Por vuestra imprescindible ayuda, por vuestra paciencia y ánimo. Puede que no haya sido una estudiante de doctorado al uso y nunca me ha faltado vuestra comprensión y energía. Gracias Alejandro por guiarme y acompañarme en este periplo desde el primer hasta el último momento, gracias por tu profesionalidad y tu constancia, y sobre todo, gracias por ser una gran persona. Me gustaría también dedicar unas palabras de admiración y agradecimiento a Teresa cuya figura es fuente de inspiración. Gracias también a Ana y a Wolfgang por todas las indicaciones y ayuda durante estos años, por vuestra fuerza y energía para luchar por una ciencia de calidad. Y a todo el grupo GCNN, especialmente a José Miguel, amigo y mentor, que me metió el gusanillo maño en la cabeza. Gracias especiales a Lorenzo y Emin, compañeros de laboratorio, de proyecto y, amigos de corazón. No podría faltar mi agradecimiento a Javi, estrella del rock y de la electroquímica, y a Sandra y Olga, colegas de despacho y risas. Gracias Enrique por ser parte de este pequeño gran equipo.

Gracias al proyecto de investigación europeo *Graphene-based nanomaterials for touchscreen technologies: comprehension commerce and communication H2020-MSCA-ITN-2014-ETN 642742 (Enabling Excellence)*. No sólo por la financiación, sino también por haber formado una bonita familia. Gracias especiales a Chris y Elodie por coordinar y gestionar este proyecto con tanto cuidado y cariño. Gracias Adam y M-solv por los tratamientos con láser. Gracias a Alan y el equipo de la Universidad de Sussex por las medidas Raman y AFM. Gracias Izabella por la hospitalidad en Guildford y lo aprendido en la Universidad de Surrey. Gracias Nikos y la gente de Atenas por la acogida y el trabajo con CNH en NHRF. Gracias Jean-Luc y IMN por las medidas realizadas en Nantes. Gracias a mis compas: Antonia, Manuela, Ruben, Yuman, Dani, Mario, Emin, Lorenzo, Seb, Dominique y Guiseppe por compartir una atmósfera de apoyo, colaboración y unión. Y agradecimientos infinitos a todo el equipo de supervisores de la red por crear una formación de alta calidad científica y por las discusiones tan inspiradoras y fructíferas.

Gracias a todo el ICB, por la acogida que hizo que me sintiese como en casa: camaradas estudiantes de doctorado, dirección, gerencia, administración, servicio de análisis, equipo

científico y personal en general. Gracias a Amalia por alegrarme las tardes solitarias en el despacho.

No quiero dejar de mencionar a todas las personas que me han acompañado en idas y venidas, en aulas, laboratorios y vida para llegar aquí y mandarles un gran ¡GRACIAS! la gente, compañera y amiga de: Burgos, Barcelona, Mons, Madrid y Praga. Sin este camino recorrido ni las enseñanzas aprendidas no hubiese sido posible esta Tesis Doctoral. Y, por supuesto, gracias a la gente zaragozana que me ha cuidado y animado en todos los momentos: amada familia Mr. James, queridas y bellas (por dentro y por fuera) mujeres salvajes, luchadoras Bielas Salvajes, alegre clan de Teatro Comunitario del Gancho, involucrado Grupo de Ayuda Refugiadas Zaragoza, comprometida Asociación Amigas de Ritsona, Esteban, Bea, Álgvar, Alta... Parte de este trabajo es gracias a cada una de vosotras.

Y es que, sin duda alguna, mi principal deuda la he contraído con las innumerables personas que han y están pasando por mi vida y que hacen de mí quien soy. En especial, gracias a quienes me dieron la vida y me han acompañado desde entonces: a Boni, alegría de vivir y de buscar; a Carlos, luchador incansable; a Charli y David amigos y compañeros de vida; a Nuria y Aurélie apoyo y referentes; y gracias a Gadea, Rodrigo y Pablo, esperanza e ilusión en el futuro. Decía Galeano: “Los científicos dicen que estamos hechos de átomos, pero a mí un pajarito me contó que estamos hechos de historias”.

Pedalea, vuela, sé salvaje.

Contenido

LISTA DE FIGURAS	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	xxxii
RESUMEN.....	xxxvi
ABSTRACT	xxxvii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Resumen.....	3
1.2. Nanoestructuras de Carbono	3
1.3. Nanotubos de carbono: Definición, clasificación y propiedades	4
1.4. <i>Nanohorns</i> de carbono: definición, clasificación y propiedades	10
1.5. Producción y procesado de SWCNT	11
1.5.1. Tintas de SWCNT	20
1.5.2. Películas de SWCNT	25
1.6. Contexto, objetivos y contenido	28
1.7. Referencias.....	32
2. FUNCIONALIZACIÓN DE SWCNT CON GRUPOS OXIGENADOS: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES COLOIDALES Y ÓPTICAS	51
2.1. Resumen.....	53
2.2. Introducción	54
2.3. Experimental	54
2.3.1. Materiales	54
2.3.2. Tratamientos de oxidación.....	54
Oxidación por tratamiento térmico en aire	54
Oxidación por tratamiento con ácido nítrico	55
2.3.3. Preparación de tintas y películas de SWCNT.....	55
2.3.4. Técnicas de caracterización	56
Análisis termogravimétrico (TGA)	56
Espectroscopía de absorción.....	57
Medidas coloidales	58
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	59
Espectroscopía Raman.....	59
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	61
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61

2.4.	Resultados y discusión	62
2.4.1.	SWCNT en polvo	62
2.4.2.	Tintas de SWCNT	72
2.4.3.	Películas de SWCNT	79
2.5.	Conclusiones	88
2.6.	Referencias.....	89
3.	FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE DE SWCNT CON REACCIONES POR SALES DE DIAZONIO: ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL DOPADO Y DE LA FOTOACTIVIDAD.....	97
3.1.	Resumen.....	99
3.2.	Introducción	99
3.3.	Sección experimental	101
3.3.1.	Materiales	101
3.3.2.	Funcionalización de SWCNT con sales de diazonio.....	102
3.3.3.	Técnicas de caracterización.....	103
	TGA.....	103
	Espectroscopía de absorción.....	103
	Espectroscopía Raman.....	103
	Espectroelectroquímica Raman <i>in situ</i>	104
	Modelización teórica	105
	Fotoelectroquímica	107
3.4.	Resultados y discusión	108
3.4.1.	Funcionalización de los SWCNT.	108
3.4.2.	Espectroscopía Raman.....	110
3.4.3.	Espectroelectroquímica Raman <i>in situ</i>	112
3.4.4.	Cálculos teóricos.....	118
3.4.5.	Fotoelectroquímica	119
3.5.	Conclusiones	121
3.6.	Referencias.....	122
3.	INDIVIDUALIZACIÓN DE <i>NANOHORNS</i> DE CARBONO CON DOPADO TIPO <i>P-</i>	127
4.1.	Resumen.....	129
4.2.	Introducción	129
4.3.	Sección experimental	131

4.3.1.	Materiales	131
4.3.2.	Preparación de CNH individualizados	131
4.3.3.	Preparación de tintas de CNH e in-CNH.....	132
4.3.4.	Técnicas de caracterización	132
	Medidas coloidales: radio hidrodinámico.....	132
	Espectroscopía de absorción.....	132
	Espectroscopía Raman.....	133
	XPS	133
	TGA	133
	TEM.....	133
4.4.	Resultados y discusión	134
4.5.	Conclusiones	141
4.6.	Referencias.....	141
5.	PREPARACIÓN DE TINTAS Y PELÍCULAS DE SWCNT METÁLICOS Y SEMICONDUCTORES	145
5.1.	Resumen.....	147
5.2.	Introducción	147
5.3.	Sección experimental	148
5.3.1.	Materiales	148
5.3.2.	Purificación y separación de las tintas de SWCNT	148
5.3.3.	Espectroscopía de absorción de las tintas SWCNT	150
5.3.4.	Películas SWCNT	151
5.4.	Resultados y discusión	152
5.4.1.	Tintas SWCNT separación cromatográfica: estudio de dos variables	152
5.4.2.	Películas SWCNT: análisis electroquímico.....	156
5.5.	Conclusiones	158
5.6.	Referencias.....	159
6.	PROCESADO LÁSER DE PELÍCULAS DE SWCNT	163
6.1.	Resumen.....	165
6.2.	Introducción	165
6.3.	Sección experimental	167
6.3.1.	Materiales	167
6.3.2.	Purificación y separación de las tintas de SWCNT	167
6.3.3.	Películas SWCNT	167

6.3.4.	Procesado láser de las películas de SWCNT	168
6.3.5.	Técnicas de caracterización	169
	Espectroscopía de absorción.....	169
	Espectroscopía Raman.....	169
	Perfilometría	169
	Resistividad superficial.....	170
	Microscopía	171
6.4.	Resultados y discusión	171
6.4.1.	Preparación de películas de SWCNT	171
6.4.2.	Procesado láser de las películas de SWCNT	175
6.5.	Conclusiones	185
6.6.	Referencias.....	185
7.	TRATAMIENTO QUÍMICO PARA MEJORAR LA ADHESIÓN DE PELÍCULAS DE SWCNT EN SUSTRATOS PLÁSTICOS	191
7.1.	Resumen.....	193
7.2.	Introducción	193
7.3.	Sección experimental	194
7.3.1.	Materiales	194
7.3.2.	Preparación de recubrimientos SWCNT sobre sustratos plásticos.....	195
7.3.3.	Tratamiento químico sobre películas de SWCNT	195
7.3.4.	Técnicas de caracterización	196
	Medidas de transparencia, resistividad y espesor	196
	Espectroscopía Raman, SEM y AFM.....	197
	Pruebas de rayado	197
7.4.	Resultados y discusión	198
7.4.1.	Transparencia, resistividad y espesor	198
7.4.2.	Caracterización SEM	202
7.4.3.	Espectroscopía Raman.....	204
7.4.4.	Prueba de rugosidad y rayado por AFM.....	208
7.5.	Conclusiones	210
7.6.	Referencias.....	210
8.	PROCESADO ELECTROQUÍMICO DE PELÍCULAS DE SWCNT	215
8.1.	Resumen.....	217
8.2.	Introducción	217

8.3.	Sección experimental	219
8.3.1.	Materiales	219
8.3.2.	Preparación de tintas y películas de SWCNT	220
8.3.3.	Procesado electroquímico	220
8.3.4.	Técnicas de caracterización	221
8.4.	Resultados y discusión	221
8.4.1.	Voltametría Cíclica	221
8.5.	Conclusiones	226
8.6.	Referencias	227
9.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	233

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Modelos moleculares que muestran diferentes tipos de nanomateriales de carbono clasificados por su dimensionalidad a. fullerenos, b. nanocebollas, c. nanotubos, d. nanocintas, y e. grafeno.....	3
Figura 1.2. Distintos tipos de CNT según el número de capas: a. SWCNT, b. DWCNT y c. MWCNT.....	4
Figura 1.3. Imágenes TEM que muestran la estructura de a. SWCNT, b. DWCNT y c. MWCNT.....	5
Figura 1.4. a. Diagrama esquemático que muestra el plegamiento de las capas de grafeno que determina las diferentes estructuras quirales de los SWCNT. b. Estructura de los SWCNT con diferentes quiralidades.....	6
Figura 1.5. a. Bandas de energía cerca del nivel de Fermi. Las bandas de conducción y valencia se cruzan en los puntos de Dirac K y K' . Diagramas de DOS para SWCNT b. metálicos y c. semiconductores. Las posibles transiciones ópticas entre las vHS para la banda de valencia y la banda de conducción se denominan con una M o E^M para metales y S o E^S para semiconductores y se indexan con el número de las transiciones respectivas. Solo se permiten transiciones de igual número.....	7
Figura 1.6. Diagrama de Kataura que muestra las separaciones de energía calculadas entre las vHS para los SWCNT. Los círculos y las estrellas indican SWCNT E^S semiconductor y E^M metálico, respectivamente	8
Figura 1.7. Proceso de dopado que ilustra los puntos de Dirac donde los electrones se representan como esferas rojas y los huecos como esferas azules.	9
Figura 1.8. DOS en función de la energía de los SWCNT semiconductores: (a) sin dopar, (b) dopado p y (c) dopado n.	9
Figura 1.9. Representación de la construcción de un CNH mediante el corte y enrollamiento de una lámina de grafeno. Los pentágonos creados se indican en color naranja. a. CNH de pentágono único. b. CNH de cuatro pentágonos y c. posibles CNH con distintos ángulos en la punta y distinto número de pentágonos.....	10
Figura 1.10. Imágenes TEM de CNH a.agregados de los CNH y b. zoom de algunos de los agregados de CNH también conocidos como dalias.....	11

Figura 1.11. Imágenes SEM (escala: 200 nm) y TEM (recuadro, escala: 20 nm) de SWCNT: (a) SWCNT CVD, (b) SWCNT HiPCO, (c) SWCNT de ablación láser y (d) SWCNT de arco eléctrico	12
Figura 1.12. Esquema de un sistema de síntesis de SWCNT mediante el método HiPco	13
Figura 1.13. Estrategias para la funcionalización de los SWCNT: a. funcionalización covalente, b. funcionalización covalente en los extremos y en los defectos de la red sp^2 , c. funcionalización no covalente con surfactantes, d. funcionalización no covalente con polímeros y e. funcionalización endohédrica con C_{60}	15
Figura 1.14. Esquema de las rutas de funcionalización comunes que se utilizan para derivatizar SWCNT a través de oxidaciones.....	17
Figura 1.15. Esquema de las rutas de funcionalización covalente de los SWCNT.....	18
Figura 1.16. Esquema funcionalización de SWCNT con generación in situ de sales de aril diazonio	19
Figura 1.17. Simulación que muestra SWCNT dentro de las micelas de SDS a. SWCNT individual formando parte de una micela de SDS cilíndrica en la que la parte alquílica del SDS (hidrófoba) interacciona con el SWCNT, y exponiendo la parte polar del surfactante (anión sulfato) al medio acuoso y b. región más grande que también muestra la capa de agua externa. La imagen b. indica que las moléculas de agua están excluidas de las proximidades del SWCNT hidrófobo y c. formación de doble capa y potencial medido en función de la distancia a la superficie de la partícula.....	20
Figura 1.18. a. Representación esquemática de cómo se adsorben los surfactantes en las superficies de los SWCNT. b. viales de 6 ml que contienen una dispersión acuosa de SDS-HiPCO ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$), Triton X-100-HiPCO ($0,8 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) y dodecibenceno sulfonato sódico NaDDBS-HiPCO ($20 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$). c. Imagen AFM de SWCNT estabilizados con Triton X-100 en una superficie de silicio.	21
Figura 1.19. Mecanismo de disgregación de los SWCNT de los haces i. El tratamiento de ultrasonidos "deshilacha" el extremo del haz de SWCNT. ii. se produce la adsorción surfactante. Este último proceso continúa insertándose en el haz y iii. que termina con la disgregación de los SWCNT individualizados, recubiertos con surfactante iv	22
Figura 1.20. Esquema ilustrativo del método de purificación por ultracentrifugación.....	23
Figura 1.21. Ejemplos de obtención de SWCNT con quiralidades definidas a. Crecimiento selectivo de SWCNT (16,2) con catalizador WCo, b. separación de SWCNT cromatográfica con columna de gel c. separación de SWCNT utilizando polietilenglicol y dextrano.	24

Figura 1.22. a. Oblea de cuatro pulgadas, prototipo de ordenador fabricado con CNT, ¹ b. mecanismo para mejorar la fotocorriente en una celda solar utilizando SWCNT semiconductores, y c. imágenes tumorales y terapia fototérmica con SWCNT separados (6,5).	25
Figura 1.23. Películas delgadas de CNT y su aplicación a. transistor de película CNT sobre sustrato plástico. b. película CNT transparente y conductora sobre sustrato de vidrio. c. supercondensador de plástico con electrodo de CNT.	26
Figura 1.24. a. Esquema del proceso de CVD para hacer crecer los SWCNT y depositarlos directamente en una membrana para su transferencia, b. técnica de recubrimiento por inmersión, c. técnica de filtrado a vacío para preparación de películas de SWCNT	27
Figura 1.25. a. Esquema preparación películas SWCNT por aerógrafo a partir de una tinta de SWCNT y b. imagen SEM (escala 100 nm) de una película de SWCNT preparada por aerografiado.	28
Figura 2.1. Esquema del espectro electrónico UV/Vis/NIR de los SWCNT producidos por arco eléctrico mostrando las tres bandas de absorción características: S ₁₁ , S ₂₂ , M ₁₁ .	57
Figura 2.2. Espectro Raman de una muestra de SWCNT HiPco usando una fuente de excitación láser 532 nm (2.33 eV), mostrando los RBM, la banda D, los modos tangenciales banda G y la banda G'.	61
Figura 2.3. Rendimiento másico (Y, %) de los tratamientos de oxidación de SWCNT (ver Tabla 2.1.) a. SWCNT oxidados por aire y utilizando varias temperaturas; serie SWCNT-A y b. SWCNT en polvo oxidados en fase líquida por HNO ₃ en distintas condiciones, serie SWCNT-N.	62
Figura 2.4. TGA de SWCNT HiPco (Aire sintético N ₂ /O ₂ , 10 °C/min)	63
Figura 2.5. Espectros generales de XPS de los SWCNT HiPco de partida y de los SWCNT oxidados	64
Figura 2.6. Espectros XPS C1s de alta resolución de los materiales SWCNT en polvo HiPco de partida y serie SWCNT-A (ver Tabla 2.1.) a. SWCNT HiPco de partida, b. SWCNT-A1, c. SWCNT-A2, d. SWCNT-A3, e. SWCNT-A4.	66
Figura 2.7. Espectros XPS C1s de alta resolución de los materiales SWCNT en polvo HiPco de partida y serie SWCNT-N (ver Tabla 2.1.) a. SWCNT HiPco de partida, b. SWCNT-N1, c. SWCNT-N2, d. SWCNT-N3, e. SWCNT-N4.	67
Figura 2.8. Espectros Raman de los materiales en polvo SWCNT HiPco comparado con a. oxidados SWCNT serie SWCNT-A y b. oxidados serie SWCNT-N. Energía de excitación Raman 1,58 eV.	69

Figura 2.9. Imágenes TEM de a.SWCNT HiPco, b.SWCNT-A4 y c.SWCNT-N3 en polvo .	71
Figura 2.10. Espectros de absorción Uv/Vis/NIR de las dispersiones en SDS al 0,5 % de SWCNT HiPco comparando con a. serie SWCNT-A oxidados por tratamiento de aire y b. serie SWCNT-N oxidados por tratamiento con HNO ₃ (ver Tabla 2.1.)	73
Figura 2.11. Coeficientes de extinción (ϵ) a 850 nm de las dispersiones en SDS al 0,5 % de SWCNT HiPco y de SWCNT oxidados a. serie SWCNT-A oxidados por tratamiento en aire y b. serie SWCNT-N oxidados por tratamiento con HNO ₃ (ver Tabla 2.1.)	73
Figura 2.12. Rendimiento másico (Y_c , %) del proceso de UCF de las dispersiones en SDS al 0,5 % de SWCNT HiPco y a. SWCNT oxidados en fase gas por aire a varias temperaturas y purificados por UCF serie SWCNT-A-Ucf y b. SWCNT oxidados en fase líquida por HNO ₃ a distintas condiciones y purificados por UCF serie SWCNT-N-Ucf.	75
Figura 2.13. Espectros de absorción Uv/Vis/NIR de las dispersiones en SDS al 0,5 % después de UCF de SWCNT HiPco comparando con a. serie SWCNT-A-Ucf oxidados por tratamiento de aire y b. serie SWCNT-N-Ucf oxidados por tratamiento con HNO ₃ (ver Tabla 2.1.)	76
Figura 2.14. Potencial zeta en función del radio hidrodinámico promedio de las dispersiones de SWCNT HiPco de partida (círculos), de los SWCNT oxidados por aire y varias temperaturas serie SWCNT-A (triángulos), y de los SWCNT oxidados con HNO ₃ serie SWCNT-N (cuadrados) dispersos en SDS al 0,5% antes (sólido) y después (vacío) del tratamiento de purificación por UCF.	77
Figura 2.15. Imágenes de SEM de las películas a. SWCNT-Ucf, b. SWCNT-A4-Ucf y c. SWCNT-N3-Ucf	79
Figura 2.16. Espectros generales de XPS de los SWCNT de partida y de los SWCNT oxidados	80
Figura 2.17. Espectros de alta resolución XPS C1s de a. SWCNT HiPco-Ucf, b. SWCNT-A1-Ucf, c. SWCNT-A2-Ucf, d. SWCNT-A3-Ucf, e. SWCNT-A4-Ucf	82
Figura 2.18. Espectros de alta resolución XPS C1s de a. SWCNT HiPco-Ucf, b. SWCNT-N1-Ucf, c. SWCNT-N2-Ucf, d. SWCNT-N3-Ucf, e. SWCNT-N4-Ucf	83
Figura 2.19. % O/ % C sp ² analizado por XPS de las películas de SWCNT en función del potencial zeta de las dispersiones de SWCNT HiPco de partida (círculos), de los SWCNT oxidados por aire y varias temperaturas serie SWCNT-A (triángulos), y de los SWCNT oxidados con HNO ₃ serie SWCNT-N (cuadrados) dispersados en SDS al 0,5% antes (sólido) y después (vacío) del tratamiento de purificación por UCF	84

Figura 2.20. Espectros Raman de las películas de SWCNT-Ucf comparando SWCNT HiPco con a. oxidados serie SWCNT-A-Ucf y b. oxidados serie SWCNT-N-Ucf. Energía de excitación Raman 1.58 eV	86
Figura 2.21. % O/ % C sp ² analizado por XPS en función de los valores de frecuencia Raman de la banda G de las películas de SWCNT HiPco-Ucf (círculos), serie SWCNT-A-Ucf (triángulos), y serie SWCNT-N-Ucf (cuadrados)	87
Figura 3.1. Esquema de reacción de diazonio.	102
Figura 3.2. Reacción con sales de diazonio a la izquierda reacción de control sin SWCNT y a la derecha reacción de SWCNT con sales de diazonio.	102
Figura 3.3. Espectros Raman de los SWCNT en la región de la banda D y la banda G excitados por a. 2,33 y b. 1.96 eV. La banda G se ajusta con 2 líneas Lorentzianas y 1 BWF y la banda D con 1 línea Lorentzian. Las curvas grises punteadas corresponden a los componentes ajustados y a una suma de ellos.....	104
Figura 3.4. Esquema celda para realizar las medidas de espectroelectroquímica Raman <i>in situ</i>	105
Figura 3.5. Vista lateral de la celda unidad utilizada en los modelos de SWCNT (arriba), A-SWCNT (centro) y B-SWCNT (abajo), para la quiralidad (9,0).	106
Figura 3.6. DOS del SWCNT (9,0) para la estructura optimizada con SIESTA (línea continua) y CRISTAL (línea discontinua).	107
Figura 3.7. Dispositivo experimental para los experimentos fotoelectroquímicos: celda de tres electrodos y lámpara.....	108
Figura 3.8. TGA en atmósfera N ₂ para SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja) y B-SWCNT (línea azul) en el rango de 100-650°C. Las líneas de puntos delimitan el rango en el que se consideran las pérdidas de peso para los cálculos.....	108
Figura 3.9. Espectro de absorbancia UV-Vis de SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja punteada) y B-SWCNT (línea azul discontinua).....	110
Figura 3.10. Espectros Raman generales y región RBM amplificada (recuadro) de SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja punteada), B-SWCNT (línea discontinua azul) excitados por diferentes líneas láser: a. 2,33 eV y b. 1.96 eV. En la región RBM (recuadro), las zonas verde, amarilla y azul corresponden a las transiciones electrónicas E ₃₃ ^S , E ₁₁ ^M y E ₂₂ ^S , respectivamente. Cada espectro es un promedio basado en 49 (2,33 eV) y 900 espectros (1,96 eV) medidos en diferentes puntos.	111
Figura 3.11. Espectros Raman de la muestra SWCNT de partida a diferentes potenciales en la región espectral RBM. El rango de potencial del electrodo es de - 1,5 a + 1,5 V vs Ag (de	

abajo hacia arriba). Los espectros en negro corresponden al potencial 0 V. El cambio de potencial electroquímico entre los espectros es de 0,1 V. Los espectros se adquirieron utilizando a. 2,33 y b. 1,96 eV energías de excitación láser. Las zonas verde, amarilla y azul corresponden a las regiones donde la energía de excitación láser utilizada coincide con las transiciones electrónicas E_{33}^S , E_{11}^M y E_{22}^S en los SWCNT medidos, respectivamente. 113

Figura 3.12. Espectros Raman de la muestra funcionalizada A-SWCNT a diferentes potenciales en la región espectral RBM. El rango de potencial del electrodo es de -1,5 a +1,5 V vs Ag (de abajo hacia arriba). Los espectros en negro corresponden al potencial 0 V. El cambio de potencial electroquímico entre las curvas es de 0,1 V. Los espectros se adquirieron utilizando a. 2,33 y b. 1,96 eV energía de excitación láser. Las zonas verde, amarilla y azul corresponden a las regiones donde la energía de excitación láser utilizada coincide con las transiciones electrónicas E_{33}^S , E_{11}^M y E_{22}^S en los SWCNT medidos, respectivamente. 114

Figura 3.13. Espectros Raman de la muestra funcionalizada B-SWCNT a diferentes potenciales en la región espectral RBM. El rango de potencial del electrodo es de -1,5 a +1,5 V vs Ag (de abajo hacia arriba). Los espectros en negro corresponden al potencial 0 V. El cambio de potencial electroquímico entre las curvas es de 0,1 V. Los espectros se adquirieron utilizando a. 2,33 y b. 1,96 eV energía de excitación láser. Las zonas en verde, amarilla y azul corresponden a las regiones donde la energía de excitación láser utilizada coincide con las transiciones electrónicas E_{33}^S , E_{11}^M y E_{22}^S en los SWCNT medidos, respectivamente. 115

Figura 3.14. Intensidad Raman RBM normalizada frente al potencial aplicado (I_{RBM} vs E_{app}) para la muestra SWCNT HiPco de partida en resonancia a 2,33 eV. (a., b.) y 1,96 eV (c., d.) para: a. banda 183 cm^{-1} (E_{33}^S semiconductor), b. banda 268 cm^{-1} (E_{11}^M metálico) c. banda 193 cm^{-1} (E_{11}^M metálico), y d. banda de 257 cm^{-1} (E_{22}^S semiconductor). 116

Figura 3.15. Intensidad Raman RBM normalizada frente al potencial aplicado (I_{RBM} vs E_{app}) para SWCNT (círculos negros), A-SWCNT (cuadrados rojos vacíos) y B-SWCNT (triángulos azules vacíos) en resonancia a 2,33 eV. (a., b.) y 1,96 eV (c., d.) para: a. banda 183 cm^{-1} (E_{33}^S semiconductor), b. banda 268 cm^{-1} (E_{11}^M metálico) c. banda 193 cm^{-1} (E_{11}^M metálico), y d. banda de 257 cm^{-1} (E_{22}^S semiconductor). 117

Figura 3.16. DOS de los SWCNT (línea discontinua), A-SWCNT (línea roja) y B-SWCNT (línea azul) para las dos familias estudiadas. 118

Figura 3.17. CV cíclicas de las películas SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja) y B-SWCNT (línea azul) en LiClO_4 0,1 M / acetonitrilo. Velocidad de escaneo de 100 mV/s... 120

Figura 3.18. Fotocorriente catódica (a.) y anódica (b.) en segmentos de encendido y apagado en los electrodos preparados con las muestras de SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea

roja punteada) y B-SWCNT (línea azul discontinua) en 0.1 M LiClO ₄ acetonitrilo. Velocidad de barrido 2 mV/s.....	120
Figura 3.19. fotocorriente ($I_{on}-I_{off}$) a. corriente fotocatódica y b. corriente fotoanódica en función del potencial aplicado para las películas SWCNT (círculos negros), A-SWCNT (cuadrados rojos vacíos) y B- SWCNT (triángulos azules vacíos) en 0.1 M LiClO ₄ acetonitrilo. Velocidad de barrido 2 mV·s ⁻¹	121
Figura 4.1. Imágenes de TEM de las agrupaciones de CNH formando dalias.	130
Figura 4.2. Montaje experimental para la reacción de CNH y ácido clorosulfónico con H ₂ O (reacción exotérmica).	132
Figura 4.3. Esquema de la polarización de la red sp ² de los CNH en presencia de ácido clorosulfónico. ⁹	134
Figura 4.4. Imágenes representativas de HR-TEM para a. CNH, b. in-CNH y c. in-CNH en los bordes de la rejilla.	135
Figura 4.5. Espectro de absorción UV/Vis para CNH e in-CNH.....	136
Figura 4.6. Espectros Raman para CNH (línea negra) e in-CNH (línea punteada verde), energía láser utilizada 1,58 eV.	137
Figura 4.7. Espectros generales de XPS de los CNH de partida (línea negra) y de los CNH individualizados (línea discontinua verde).	138
Figura 4.8. Espectros XPS de alta resolución de los CNH de partida (línea negra) y de los CNH individualizados (línea discontinua verde) a. C1s, b. O1s y c. S2p. Los espectros han sido normalizados para facilitar su comparación.	139
Figura 4.9. Análisis termogravimétrico para CNH (línea negra) e in-CNH (línea discontinua verde) en atmósfera inerte. También se muestra la primera derivada de la curva de termogravimetría para in-CNH (línea punteada gris).....	140
Figura 5.1. a. material HiPco SWCNT en SDS al 0,5 % y b. dispersión de HiPco SWCNT en SDS al 0,5 % después del tratamiento de ultrasonidos con sonda.	149
Figura 5.2. Fotografías de la cromatografía en columna en gel una muestra de SWCNT: a. gel empaquetado en la columna y equilibrado con SDS, b. muestra original SWCNT agregada a la parte superior de la columna, c. empieza el proceso de elución de los SWCNT y la separación.....	149
Figura 5.3. a. Diagrama esquemático de la separación cromatográfica SWCNT con cuatro etapas de elución. b. Fotografía de la dispersión SWCNT inicial y las cuatro fracciones recogidas.....	150

Figura 5.4. Ilustración esquemática de una banda de absorción óptica en una muestra típica de SWCNT indicando los dos tipos de área bajo la curva usados en el cálculo del área normalizada.	151
Figura 5.5. Estudio de la concentración inicial de la dispersión de SWCNT de partida a. 2 mg·mL ⁻¹ , b. 1 mg·mL ⁻¹ , c. 0,5 mg·mL ⁻¹ y d. 0,25 mg·mL ⁻¹ . a.1., b.1, c.1, y d. 1. espectros de absorbancia de los SWCNT iniciales (línea negra) y las fracciones Fr. 1 (roja), Fr. 2 (verde), Fr. 3 (azul claro) y Fr. 4 (azul oscuro), las regiones gris, naranja, morada y amarilla corresponden a SWCNTs en resonancia a través de la transición electrónica E ₁₁ ^M y a través de la transición electrónica E ₂₂ ^S con distintas absorción a distintas λ , respectivamente. a.2., b.2., c.2. y d.2. áreas relativas A _{p,i} /A _{p,t} para cada pico dentro de las cuatro fracciones.	153
Figura 5.6. Estudio de la longitud de la columna de separación cromatográfica a. 5 cm y b. 10 cm. a.1., b.1, c.1, y d. 1. espectros de absorbancia de los SWCNT iniciales (línea negra) y las fracciones Fr. 1 (roja), Fr. 2 (verde), Fr. 3 (azul claro) y Fr. 4 (azul oscuro), las regiones gris, naranja, morada y amarilla corresponden a SWCNTs en resonancia a través de la transición electrónica E ₁₁ ^M y a través de la transición electrónica E ₂₂ ^S con distintas absorción a distintas λ , respectivamente. a.2., b.2., c.2. y d.2. áreas relativas A _{p,i} /A _{p,t} para cada pico dentro de las cuatro fracciones.	155
Figura 5.7. CV de la película de los SWCNT de partida y de las películas con las fracciones separadas Fr. 1, Fr. 2, Fr. 3 y Fr. 4.	157
Figura 6.1. Esquema del tratamiento láser en las películas depositadas de SWCNT. Se realizaron diferentes rayas con longitudes de onda láser infrarrojo 1064 nm (1,17 eV) y ultravioleta 355 nm (3,49 eV) a distintas fluencias.....	168
Figura 6.2. Equipo de medida perfilometría.	170
Figura 6.3. Equipo de medida de la resistividad superficial con cuatro puntas. En este caso, se usó la configuración con dos puntas.	170
Figura 6.4. a. Espectros de absorción óptica de la dispersión de SWCNT inicial (línea negra) y las fracciones SWCNT recogidas: Fr. I (línea de puntos roja) y Fr. II (línea discontinua azul) y espectros Raman en la región RBM medidos en la dispersión SWCNT de partida (línea negra), Fr. I (línea punteada roja) y Fr. II (línea discontinua azul) excitada por b. 1,58 eV y c. 2,33 eV.	172
Figura 6.5. Espectros Raman en la región RBM medidos en líquido en la dispersión de SWCNT inicial (línea negra) con energía láser de a. 1,58 eV y b. 2,33 eV. La descomposición se realizó con componentes Lorentzianas. Las curvas grises punteadas corresponden a los componentes ajustados y a la suma de ellos.	173

Figura 6.6. Imágenes de los surcos realizados por el tratamiento láser en las distintas muestras (ver Tabla 6.2.) (escala 100 μm).	176
Figura 6.7. a. Imagen AFM de la película SWCNT del borde entre la zona sin tratamiento láser y el surco con procesado láser IR 1,17 eV fluencia 466 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (SWCNT-IR1). b. perfil de la zona en los distintos puntos marcados con líneas en la Figura 6.7.a.	177
Figura 6.8. Imágenes AFM a. SWCNT y b. surco realizado por láser IR 1,17 nm eV fluencia 466 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (SWCNT-IR1).	178
Figura 6.9. Imágenes SEM de las películas de SWCNT y los surcos obtenidos con láser (escala 1 μm).	179
Figura 6.10. Transmitancia de las películas SWCNT (círculos negros), MetSWCNT (cuadrados rojos) y SemSWCNT (triángulos azules) en función de la resistividad superficial.	180
Figura 6.11. Espectros Raman de las películas a. SWCNT, b. MetSWCNT y c. SemSWCNT. En el recuadro se muestra la banda D y G ampliadas. Los espectros han sido normalizados frente a la banda G.	182
Figura 6.12. Intensidad de la banda D frente a la banda G para las películas de SWCNT (círculos negros), MetSWCNT (cuadrados rojos) y SemSWCNT (triángulos azules) tratadas por láser 1,17 y 3,49 eV con dos fluencias distintas cada una.	184
Figura 7.1. Imágenes de las películas de SWCNT sobre sustratos plásticos con tratamiento de inmersión a distintos tiempos antes y después de realizar el decapado con cinta adhesiva.	196
Figura 7.2. Disposición de las dos puntas de tungsteno para la medida de R_s .	197
Figura 7.3. Esquema de las nueve regiones ensayadas con las pruebas de rayado con las cargas aplicadas con la sonda de AFM.	198
Figura 7.4. Efecto de los tratamientos con HNO_3 y NMP en las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF, respectivamente. Fotos de las películas: I- Película de partida. II – Película sin tratamiento y con decapado. III- Película con tratamiento de inmersión y sin decapado. IV – Película con tratamiento de inmersión y con decapado.	199
Figura 7.5. Efecto de los tratamientos con HNO_3 y NMP sobre la a. transmitancia a $\lambda = 550$ nm y b. la resistencia superficial de las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF: I- Película de partida. II – Película sin tratamiento y con decapado. III- Película con tratamiento de inmersión y sin decapado. IV – Película con tratamiento de inmersión y con decapado.	200
Figura 7.6. Imágenes SEM (barra de escala = 100 nm) de películas de SWCNT en PET (a.,b.) y PVDF (c.,d.) antes (a,c.) y después (b., d.) de los tratamientos de inmersión y decapado.	203

Figura 7.7. Espectros de resonancia Raman de las películas de SWCNT-PET (a.) y SWCNT-PVDF (b.) y antes (línea) y después (línea de puntos) de los tratamientos de inmersión y decapado.....	205
Figura 7.8. Imágenes de topografía AFM que muestran los resultados de las pruebas de rayado (fuerzas entre 0,5 y 25 μm) en PET (a., b.) y PVDF (c., d.) antes (a, c) y después (b., d.) de los tratamientos de inmersión y decapado.	208
Figura 7.9. Variación de profundidad con la carga aplicada para las películas de a. SWCNT-PET (cuadrados) y b. SWCNT-PVDF (círculos) antes (sólido) y después (vacío) de los tratamientos de inmersión y decapado.	209
Figura 8.1. CV de las películas de SWCNT en 0,1M NaClO_4 en acetonitrilo.....	221
Figura 8.2. Espectros Raman de las películas de SWCNT sin tratar y tratadas a distintos potenciales. Energía de excitación láser 2,33 eV. En el recuadro interior se muestra la región RBM.	223
Figura 8.3. Espectros XPS C1s de alta resolución de los SWCNT a. SWCNT 0 V y b. SWCNT 2,8 V.....	225

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

A: absorbancia

AcCN: acetonitrilo

AFM: microscopía de fuerza atómica

$A_{p,i}$: Área bajo pico

$A_{t,i}$: Área total

BWF: Breit-Wigner-Fano

CV: voltamperometría cíclica

CE: contraelectrodo o electrodo auxiliar

C: capacidad

CVD: depósito químico de vapor

d: diámetro del haz láser.

DFT: teoría del funcional de la densidad

D_H : diámetro hidrodinámico

DLS: dispersión de luz dinámica

DMF: dimetilformamida

DOS: densidad de estados electrónicos

d_t : diámetro de nanotubo de carbono

D_t : coeficiente de difusión traslacional

DZP: zeta doble + polarización

E: potencial

E_F : nivel de Fermi

E_{ij} : transición electronica

E_{laser} : energía de excitación láser

f : factor de adhesión

FET: transistores de efecto de campo

Fr: fracción de columna cromatográfica

FTO: óxido de estaño fluorado

GGA: aproximación de gradiente generalizada

HNO₃: ácido nítrico

ITO: óxido de indio y estaño

k: constante de Boltzmann

l: longitud

L: Lorentziana

LCAO: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

LO: oscilación longitudinal

Lw: pérdida de peso

Mw: peso molecular

NIR: infrarrojo cercano

NMP: N-metil- 2-pirrolidona

P: potencia

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof

PET: Tereftalato de polietileno

pr: profundidad

PVDF: poli(fluoruro de vinilideno)

Q: carga

R: masa residual

R_a: rugosidad promedio

RBM: modo de respiración radial

RE: electrodo de referencia

R_s: resistividad superficial

SCF: campo autoconsistente

SDS: dodecilsulfato de sodio

SEM: microscopía electrónica de barrido

SWCNT: nanotubos de carbono de pared única

t: tiempo

T: transparencia

T^a: temperatura

TCF: película conductora transparente

t_e: espesor

TEM: microscopía electrónica de transmisión

TGA: análisis termogravimétrico

TO: oscilación tangencial

UCF: ultracentrifugación

UV: ultravioleta

vHs: singularidad de Van Hove

Vis: visible

XPS: espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Y: rendimiento másico

ε: coeficiente extinción

λ: longitud de onda

η: viscosidad

σ: conductividad

θ: fluencia

ω: frecuencia

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (CNT de las siglas en inglés *carbon nanotubes*) se están abriendo paso como componentes en aplicaciones electrónicas como sensores, pantallas táctiles o dispositivos de energía, convirtiéndose así en una realidad comercial. En este ámbito, los principales retos a los que se enfrentan los CNT son: conseguir niveles de dopado controlables, estables y prolongados en el tiempo; la pureza, la escalabilidad y el costo de la separación de CNT en metálicos y semiconductores; el procesado y el depósito controlado de CNT sobre sustratos flexibles. La presente Tesis Doctoral se centra en el uso de nanotubos de carbono de pared única (SWCNT de las siglas en inglés de *single-walled carbon nanotubes*) y de otros nanomateriales de carbono, en concreto *nanohorns* de carbono (CNH de las siglas en inglés de *carbon nanohorns*), en polvo para preparar tintas y con ellas fabricar películas con propiedades moduladas y controladas a través de tratamientos fisicoquímicos para su potencial aplicación en una de las áreas de mayor relevancia tecnológica: la optoelectrónica. En primer lugar, se presentan las modificaciones realizadas a los SWCNT y los CNH en polvo a través de estrategias de funcionalización química que resultan en un control preciso de las propiedades electrónicas. Posteriormente se dispersan en agua estos materiales de SWCNT en polvo para conseguir tintas estables purificadas por ultracentrifugación con control específico de las propiedades coloidales. Además, el método de separación por columna cromatográfica permite la obtención de tintas de SWCNT enriquecidas en SWCNT metálicos y semiconductores. Las tintas de SWCNT resultantes de estos procesos se emplean para preparar películas que posteriormente se someten a tratamientos electroquímicos y procesado por láser, obteniéndose destrucción selectiva de SWCNT y control de los niveles de dopado. Se ha estudiado además la realización de tratamientos químicos a películas de SWCNT en sustratos flexibles para mejorar la adhesión y conseguir películas robustas, conductoras, transparentes y flexibles. Se acompaña toda esta investigación de estudios completos de caracterización por medio de técnicas coloidales, eléctricas, espectroscópicas, electroquímicas y microscópicas. Toda la metodología experimental se ha planificado y llevado a cabo teniendo en mente que se buscan procesos que puedan ser aplicados a nivel industrial para futuras aplicaciones comerciales. Por tanto los resultados que se presentan combinan ciencia básica centrada en generar nuevo conocimiento, junto con interés aplicado de esta ciencia básica que podría servir para desarrollar aplicaciones electrónicas y mejorar el desarrollo de dispositivos electrónicos basados en el uso de SWCNT y CNH.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT) are increasingly present as components in electronic applications as sensors, touch screens or energy devices, therefore a commercial reality. The most important challenges that CNT must face in this field are controlled, stable and endured doping levels, purity, scalability, and the cost of CNT separation into metallic and semiconductors; and its processing and controlled deposition in flexible substrates.

This Thesis focuses on the use of single walled carbon nanotubes (SWCNT) and other carbon nanomaterials, specifically carbon nanohorns (CNH), in powder. They are processed in the form of inks and thin films and their properties are tuned through physicochemical treatments for their potential use in optoelectronics.

Firstly, modifications applied to SWCNT and CNH through chemical functionalization strategies that lead to a precise control of their electronic properties are here presented. Then, these SWCNT materials are dispersed in water by ultracentrifugation to obtain purified stable inks with tuned colloidal properties. Also the use of the chromatographic column separation allows the obtention of SWCNT inks enriched in metallic and semiconducting SWCNT. The resulting inks are used in the fabrication of films which are then put through electrochemical treatments and laser processing, leading finally to selective elimination of SWCNT and controlled doping levels.

Also, chemical treatments to SWCNT films in flexible substrate were conducted to improve the adhesion and the obtention of robust conductive, transparent and flexible films. Characterization analysis through colloidal, electric, spectroscopic, electrochemical and microscopic techniques are also presented. All the experimental methodology was planned and conducted with a view to its potential industrial use in future commercial applications. Therefore the results presented here combine basic science focused on the obtention of new knowledge but also on their potential use in electronic appliances and in the development of SWCNT and CNH based electronic devices.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Resumen

En este capítulo introductorio se presentan las nanoestructuras de carbono en general, y los nanotubos de carbono (CNT de las siglas en inglés *carbon nanotubes*) y los *nanohorns* de carbono (CNH de las siglas en inglés *carbon nanohorns*) en particular. Se describen sus fascinantes propiedades estructurales y físicas que los hace ser atractivos para múltiples aplicaciones tecnológicas. Partiendo de esta base, se especifica también el trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral que aborda distintas estrategias químico-físicas de procesamiento de CNT y CNH de cara a sus posibles aplicaciones en optoelectrónica. Finalmente, se detallan los objetivos y los contenidos de esta Tesis Doctoral.

1.2. Nanoestructuras de carbono

Con el descubrimiento, en 1985, de los Buckminsterfullerenos C_{60} ,¹ comúnmente conocidos como fullerenos, comenzó un período único en la ciencia del carbono debido a la investigación de los CNT, el aislamiento y la caracterización del grafeno y la aparición de otros alótropos del carbono que supusieron un gran impulso en la investigación de la nanotecnología en general.²⁻⁶ El descubrimiento e investigación pionera de los materiales nanoestructurados de carbono ha sido reconocido con dos premios Nobel: de química en 1996 por el descubrimiento de los fullerenos C_{60} y, de física en 2010 por el aislamiento y estudio de las capas de grafito de espesor monoatómico o grafeno.

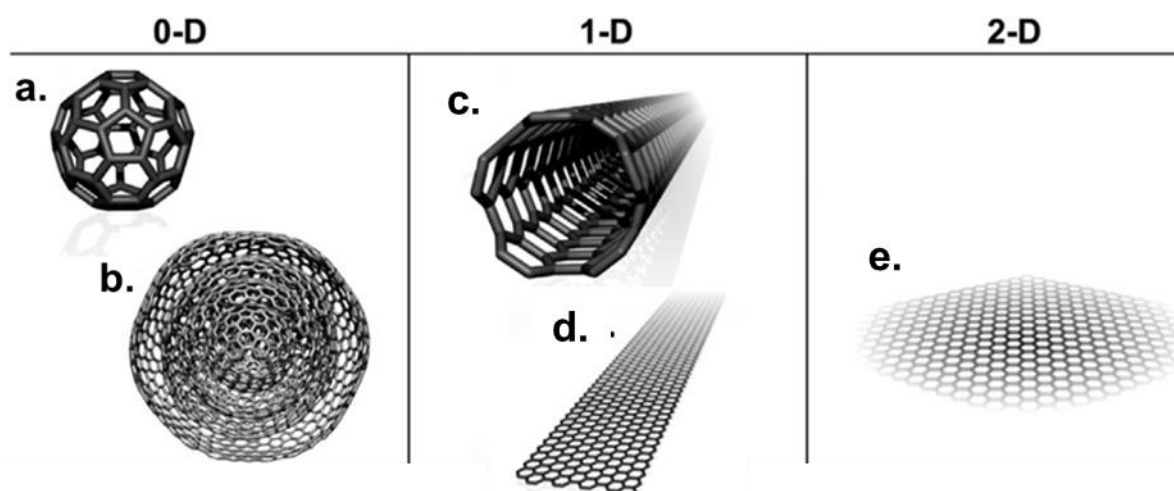


Figura 1.1. Modelos moleculares que muestran diferentes tipos de nanomateriales de carbono clasificados por su dimensionalidad a. fullerenos, b. nanocebollas, c. nanotubos, d. nanocintas de grafeno, y e. grafeno.⁷

Durante los últimos 30 años, han ido apareciendo nuevas formas alotrópicas de carbono de dimensiones nanométricas (ver Figura 1.1.), que exhiben nuevas propiedades físicoquímicas.^{1, 8-11} Estas nanoestructuras únicas están a la vanguardia de la nanotecnología. A día de hoy, la investigación se centra tanto en el estudio de la química y la física fundamental como en el desarrollo a escala industrial de materiales basados en estas nanoestructuras de carbono.¹²⁻²⁶

1.3. Nanotubos de carbono: Definición, clasificación y propiedades

Desde que el científico japonés Sumio Iijima descubrió los CNT en 1991 y los relacionó con la estructura de los fullerenos,⁹ se ha realizado un enorme esfuerzo en la investigación de sus propiedades y posibles aplicaciones, lo cual ha tenido un gran impacto en la nanotecnología. Los CNT se definen formalmente como capas de grafeno enrolladas cilíndricamente. En función del número de capas o tubos concéntricos de los CNT, se pueden distinguir entre CNT monocapa (SWCNT de las siglas en inglés de *single-walled CNT*), CNT de pared doble (DWCNT de las siglas en inglés de *double-walled CNT*) y CNT de mayor número de capas concéntricas o CNT multicapa (MWCNT de las siglas en inglés de *multi-walled CNT*) (Figura 1.2.). Los primeros CNT en ser descubiertos fueron los MWCNT,⁹ mientras que dos años después, Iijima publicó el descubrimiento de los SWCNT.²⁷

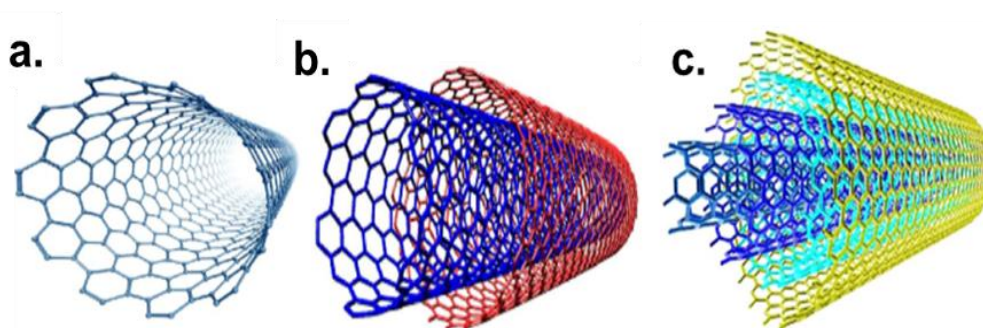


Figura 1.2. Distintos tipos de CNT según el número de capas: a. SWCNT, b. DWCNT y c. MWCNT²⁸

Los MWCNT (Figura 1.2.c. y Figura 1.3.c.) se pueden considerar como estructuras consistentes en varios SWCNT concéntricos (varias capas de grafito enrolladas sobre sí mismas para formar un tubo). La distancia entre capas en los MWCNT es cercana a la distancia entre las capas de grafeno en grafito, aproximadamente 3,2 Å. Los MWCNT poseen diámetros comprendidos entre 10 y 50 nm. Un caso especial es el de los DWCNT (Figura 1.2.b. y Figura 1.3.b.) que combinan morfología y propiedades muy similares a los SWCNT. La síntesis de DWCNT a escala de gramo se propuso por primera vez en 2003 mediante la técnica de depósito químico de vapor (CVD de las siglas en inglés *chemical vapor*

deposition), a partir de la reducción selectiva de mezclas de óxidos sólidos (utilizados como catalizadores) en metano e hidrógeno.²⁹ En la Figura 1.3. se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM de las siglas en inglés de *transmission electron microscopy*) donde se ven claramente las capas concéntricas.

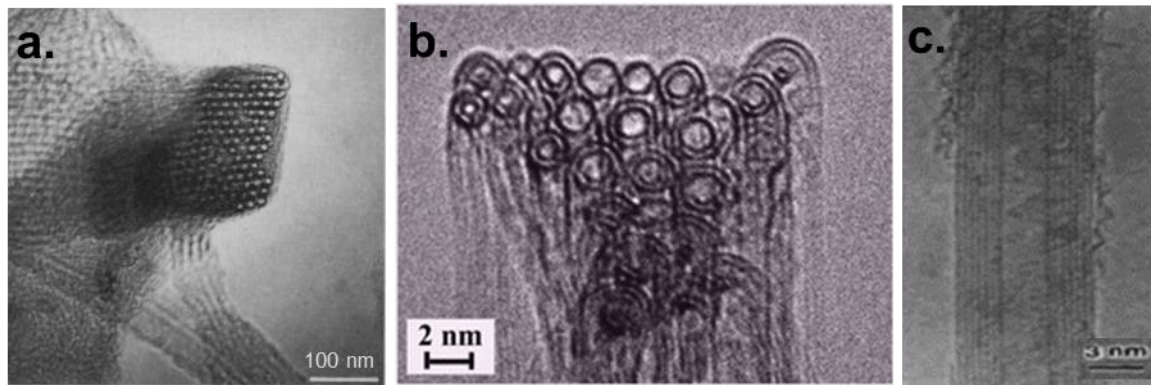


Figura 1.3. Imágenes TEM que muestran la estructura de a. SWCNT,³⁰ b. DWCNT²⁹ y c. MWCNT.⁹

Los SWCNT se pueden considerar como una lámina de grafeno que se enrolla en un cilindro hueco formando un alótropo del carbono con estructura tubular de una dimensión (1D). La longitud y el diámetro de estas estructuras difieren mucho de los MWCNT y, por supuesto, sus propiedades también son diferentes.²⁷ El ángulo de giro de la lámina de grafeno y el diámetro del tubo definen lo que se denomina la quiralidad del SWCNT, que controla sus propiedades electrónicas, ópticas, térmicas, y mecánicas.³¹ Normalmente, los SWCNT tienen diámetros de entre 1 y 2 nm y longitudes comprendidas entre unos cientos de nanómetros y hasta milímetros. Los SWCNT aparecen normalmente formando agregados, haces o *bundles* de decenas de SWCNT (Figura 1.3.a.).

Los SWCNT pueden ser clasificados por sus vectores quirales definidos en la red cristalina hexagonal (n, m). Los vectores quirales corresponden a la dirección a lo largo de la cual se envuelve una hoja de grafeno para obtener un SWCNT. Las propiedades electrónicas de los SWCNT dependen de estos vectores quirales y los SWCNT pueden ser metálicos cuando $m = n$, o $m-n$ es múltiplo de 3, o semiconductores en todos los demás casos (Figura 1.4.).³¹⁻³³ Las propiedades electrónicas de los SWCNT determinan en gran medida sus diferentes aplicaciones en nanotecnología.

En la Figura 1.4.a. se muestra el diagrama de la red hexagonal de átomos de carbono donde, dependiendo de los valores dados a los índices (n, m) el comportamiento será metálico o semiconductor. En la Figura 1.4.b. se definen específicamente los SWCNT *armchair*

(SWCNT con $n=m$ y ángulo 0°), zig-zag (SWCNT con $m=0$ y ángulo 30°) y *chiral* (SWCNT con $n > m > 0$ y ángulo entre 0 y 30°).

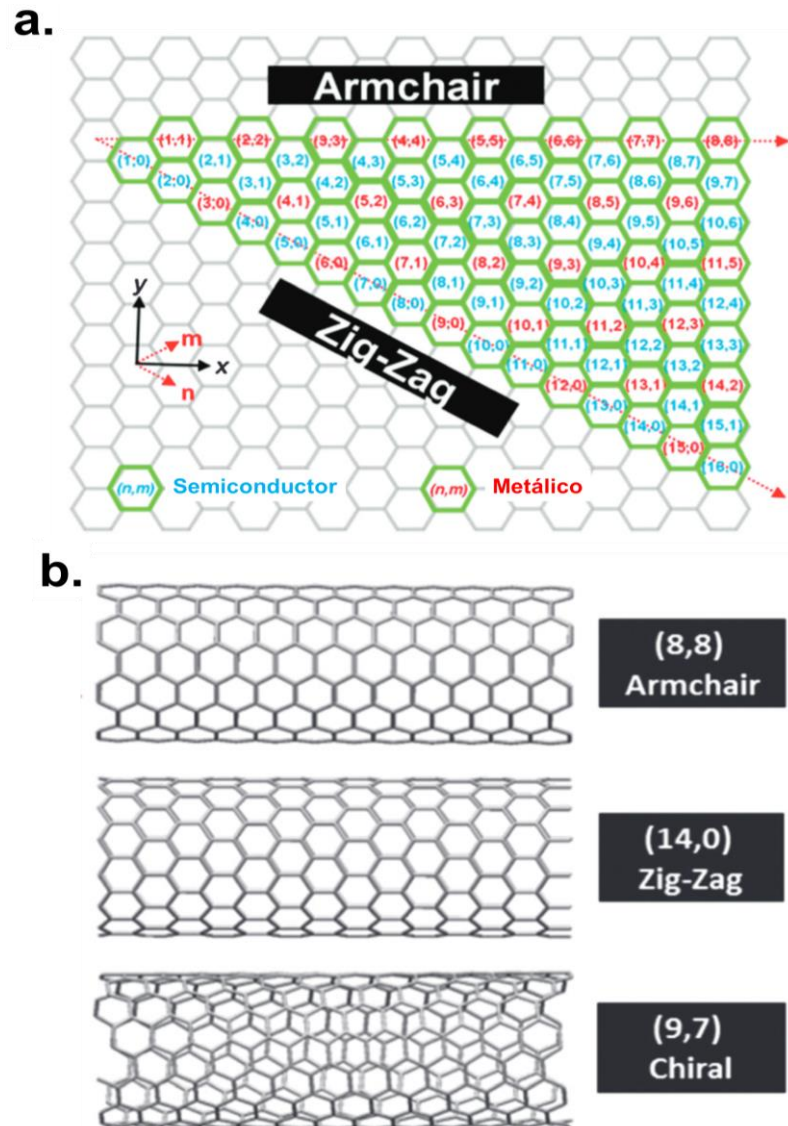


Figura 1.4. a. Diagrama esquemático que muestra el plegamiento de las capas de grafeno que determina las diferentes estructuras quirales de los SWCNT. b. Estructura de los SWCNT con diferentes quiralidades.³⁴

Para visualizar la estructura electrónica de los SWCNT se parte del estudio de la estructura de bandas de la lámina de grafeno donde las bandas de valencia y conducción se tocan en los extremos de la primera zona de Brillouin (punto de Dirac) (Figura 1.5.a.). Si aplicamos un corte transversal a la estructura de bandas incidiendo en la parte central o fuera de ella, dará lugar al comportamiento metálico o semiconductor de los SWCNT.

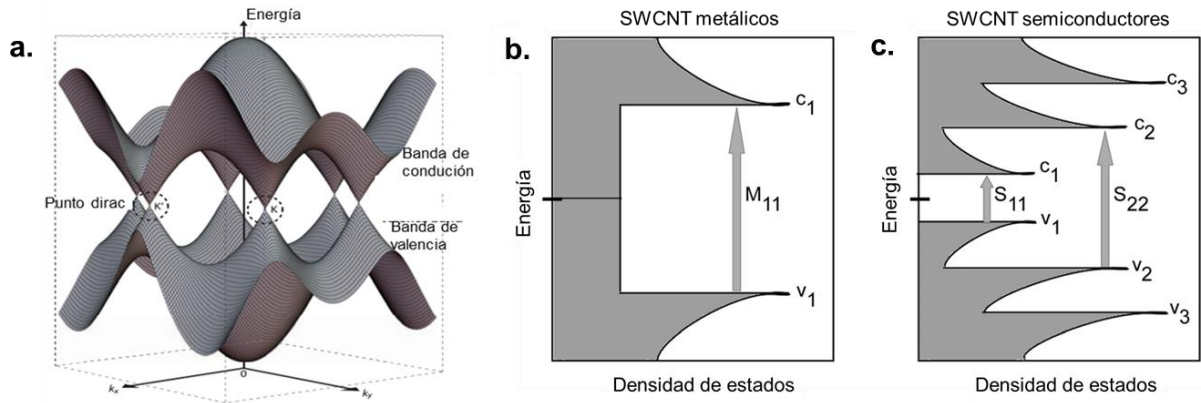


Figura 1.5. a. Bandas de energía cerca del nivel de Fermi. Las bandas de conducción y valencia se cruzan en los puntos de Dirac K y K' .³⁵ Diagramas de DOS para SWCNT b. metálicos y c. semiconductores. Las posibles transiciones ópticas entre las vHS para la banda de valencia y la banda de conducción se denominan con una M o E^M para metales y S o E^S para semiconductores y se indexan con el número de las transiciones respectivas. Solo se permiten transiciones de igual número.³⁶

Las bandas de valencia y conducción de todos los materiales se dibujan como continuas, pero en el caso de los SWCNT están compuestas de estados discretos muy próximos entre sí. En estas condiciones, los electrones no saltan libremente de un estado a otro y se considera que el material está fuertemente cuantizado.³⁷ Este es el caso de las singularidades de Van Hove (vHS) en la densidad de estados electrónicos (DOS de las siglas en inglés *density of states*) de los SWCNT. El carácter de 1D de los SWCNT origina este confinamiento y cuantización de los estados de energía electrónica y vibracional en la dirección radial, dando lugar a la aparición de las vHS en la DOS que son distintas para cada familia (n,m) SWCNT. Las transiciones electrónicas en SWCNT ocurren entre vHS de las respectivas bandas electrónicas de valencia y conducción, siendo pues transiciones discretas frente a las mucho más anchas habituales en sólidos no 1D. En la Figura 1.5. se muestra la diferencia entre la DOS de los SWCNT metálicos (Figura 1.5.b.) y los SWCNT semiconductores (Figura 1.5.c.).³⁸

Las energías de transición (E_{ii}) de los SWCNT resultan ser inversamente proporcionales al diámetro.³⁹ El valor del diámetro (d_t) puede estimarse gracias a las medidas de espectroscopía Raman, utilizando los valores de la frecuencia (ω) de los modos de respiración (RBM de las siglas en inglés *radial breathing mode*) (Ecuación 1.1.):

$$\omega_{RBM} = \frac{217}{d_t + 15} \quad \text{Ecuación 1.1.}$$

En el diagrama de Kataura se muestran las energías de las transiciones ópticas de los SWCNT en función del diámetro (Figura 1.6).⁴⁰

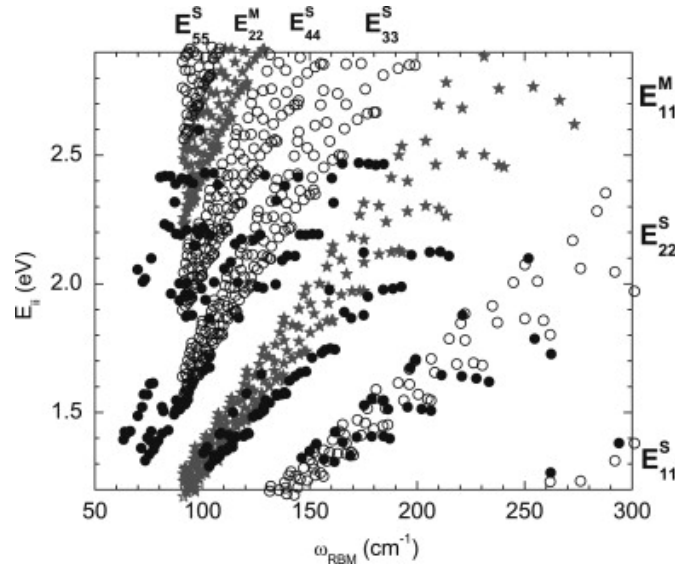


Figura 1.6. Diagrama de Kataura que muestra las separaciones de energía calculadas entre las vHS para los SWCNT. Los círculos y las estrellas indican SWCNT E^S semiconductor y E^M metálico, respectivamente.⁴¹

El diagrama de Kataura, en el que se muestran las energías en función del diámetro, resulta muy útil para saber cuáles son las energías de resonancia de los SWCNT de un diámetro dado en el efecto Raman resonante.

A partir de las vHS se pueden estudiar y analizar las propiedades electrónicas y ópticas de los SWCNT. Las energías entre las vHS dependen de la estructura del SWCNT. Por lo tanto, mediante la variación de esta estructura, se puede modificar las propiedades optoelectrónicas de los SWCNT.

Las propiedades optoelectrónicas de los SWCNT, como el nivel de dopado, pueden ser modificadas y controladas como se observa en la Figura 1.7. Los primeros experimentos de dopado en SWCNT se centraron en el uso de intercalantes de grafito comunes, como el yodo y los metales alcalinos.⁴²

Cuando se dopan los SWCNT la carga se transfiere y da lugar a un desplazamiento del nivel de Fermi (E_F). Cuando se realiza un dopado positivo, el E_F es desplazado hacia abajo (dopado p , introducir huecos en la banda de valencia). Lo contrario ocurre al dopar negativamente (dopado n , introducir electrones en la banda de valencia). Esquemáticamente se recoge la DOS y cómo varía el E_F con el dopado en la Figura 1.8.

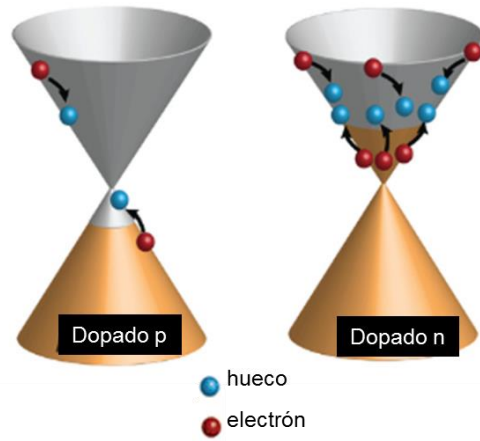


Figura 1.7. Proceso de dopado que ilustra los puntos de Dirac donde los electrones se representan como esferas rojas y los huecos como esferas azules.⁴³

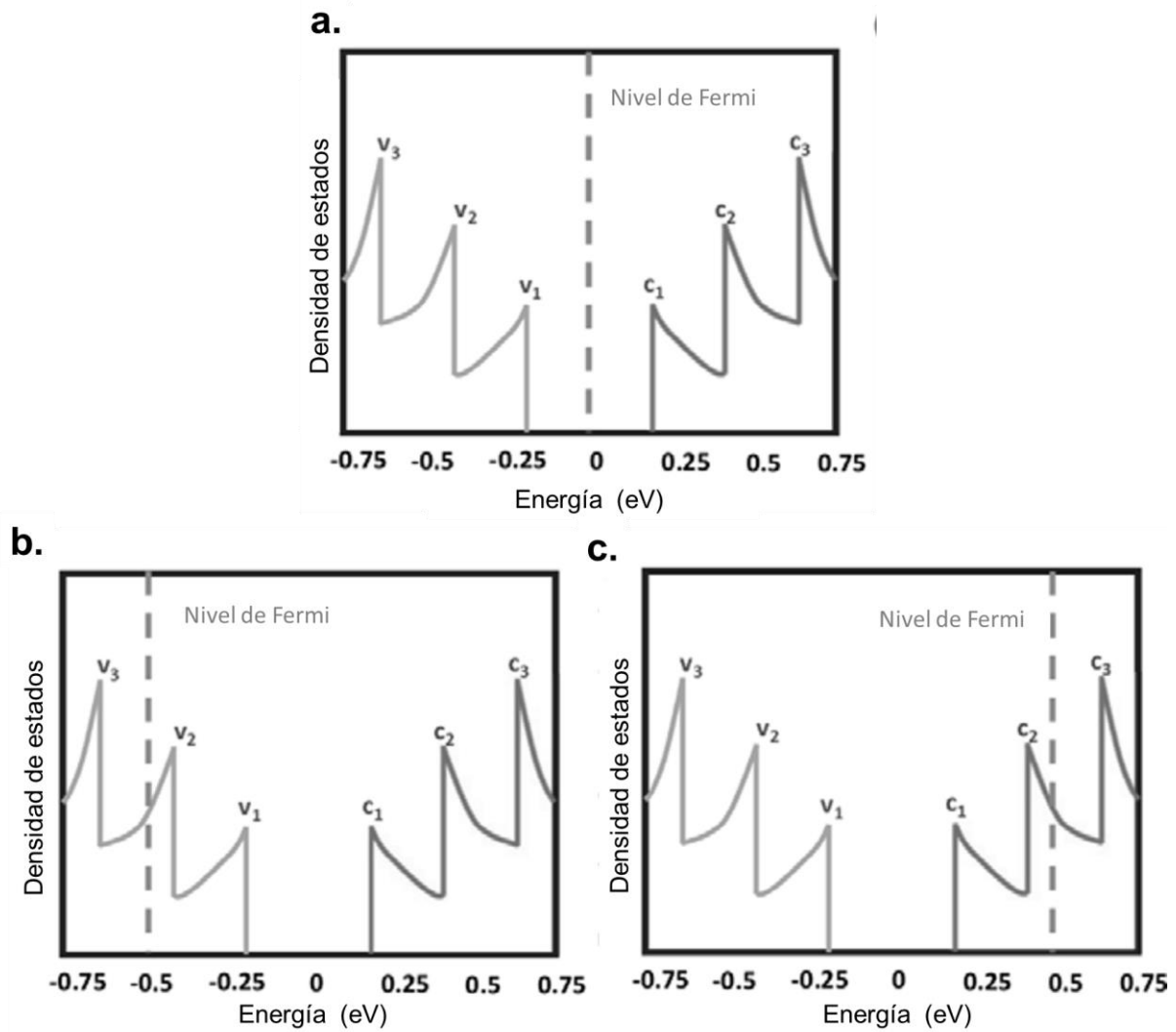


Figura 1.8. DOS en función de la energía de los SWCNT semiconductores: (a) sin dopar, (b) dopado p y (c) dopado n.⁴⁴

Las propiedades físicas de los SWCNT podrían resumirse en: extraordinarias propiedades electrónicas (transporte balístico de electrones a lo largo del eje longitudinal),⁴⁵ excepcionales propiedades térmicas (conductividad térmica comparable o incluso superior a la del diamante),⁴⁶ y excelentes propiedades mecánicas (baja densidad, módulo de Young escala de terapascuales).⁴⁷ Sin embargo, es necesario el procesamiento de estos materiales de forma adecuada para conseguir la transferencia de estas propiedades de los SWCNT individuales a los materiales y dispositivos basados en SWCNT.

1.4. Nanohorns de carbono: definición, clasificación y propiedades

Los CNH son nanoestructuras de carbono cónicas, construidas a partir de una lámina de carbono sp^2 , de 2 a 5 nm de diámetro y de 40 a 50 nm de longitud.

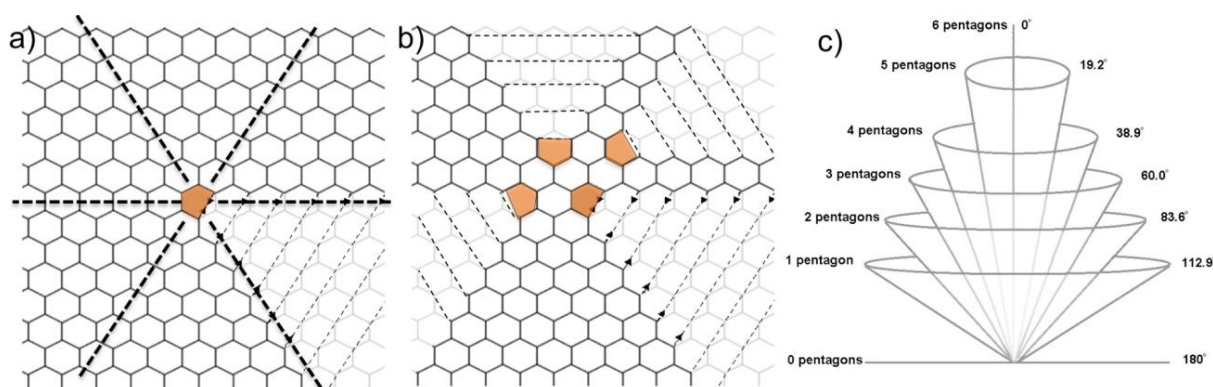


Figura 1.9. Representación de la construcción de un CNH mediante el corte y enrollamiento de una lámina de grafeno. Los pentágonos creados se indican en color naranja. a. CNH de pentágono único. b. CNH de cuatro pentágonos y c. posibles CNH con distintos ángulos en la punta y distinto número de pentágonos.⁴⁸

Estructuralmente, los CNH se construyen a partir de una mezcla de pentágonos, hexágonos y heptágonos. Esta combinación de formas estructurales da como resultado una química rica y variada. Los CNH tienen una ventaja clave sobre los CNT, la ausencia de impurezas de catalizadores metálicos. Por eso, los CNH están siendo utilizados en estudios como candidatos para reemplazar a los CNT en algunos campos, en particular: en biomedicina como nanotransportadores de medicamentos, y en energía como conversores de energía, almacenamiento de gas y supercondensadores.⁴⁸⁻⁵¹

Los CNH proporcionan una alternativa realista y útil a los CNT y, posiblemente también al grafeno, en una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, la investigación y el desarrollo de los CNH se han visto frenadas por varios factores, en concreto, experimentalmente se agregan en grupos esféricos de 100 nm de diámetro denominados dalias (Figura 1.10.), que bloquean

la funcionalización y el tratamiento de los CNH individuales.⁴⁸ Por este motivo, durante esta Tesis Doctoral se ha trabajado en el procesado de las dalias de CNH que diese lugar a la individualización de los CNH.

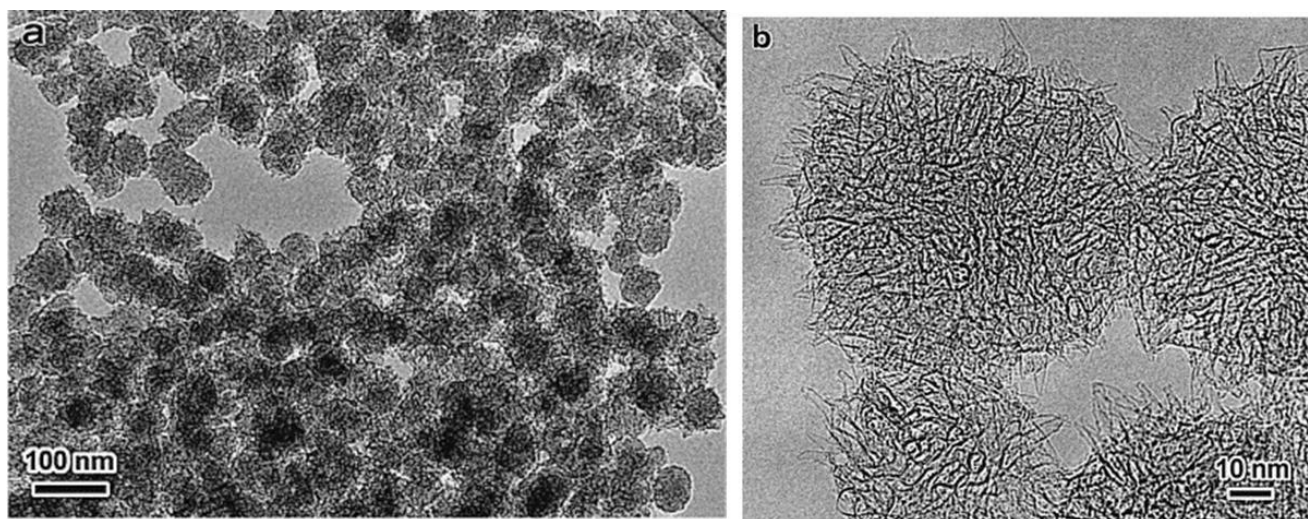


Figura 1.10. Imágenes TEM de CNH a. agregados de los CNH y b. zoom de algunos de los agregados de CNH también conocidos como dalias.⁵²

1.5. Producción y procesado de SWCNT

Los nanomateriales de carbono en general y los SWCNT en particular,³³ tienen un gran potencial para aplicaciones en dispositivos de estado sólido y se consideran uno de los materiales candidatos prometedores para la electrónica más allá del silicio. Esto ha motivado su estudio en diferentes áreas, incluida la electrónica molecular,⁵³ materiales compuestos avanzados,⁵⁴ conversión y almacenamiento de energía,⁵⁵ sensores y biosensores,⁵⁶⁻⁵⁸ y biotecnología.⁵⁹ A lo largo de los primeros años de investigación de transistores de silicio, la presencia de impurezas y el uso de dopantes complicó los esfuerzos experimentales. No es sorprendente, entonces, que se haya producido una situación similar en el campo de los SWCNT que está en proceso de resolución.³⁷

Al adentrarnos en el estudio de los SWCNT, una de las áreas de mayor importancia es su producción ya que sus propiedades dependen en gran medida de ello (Tabla 1.1. y Figura 1.12.). En los últimos años se está avanzando mucho en la producción de SWCNT con diámetros específicos. La utilización del método de *floating catalyst* y sus estudios usando distintos precursores de carbono⁶⁰⁻⁶² o de azufre⁶³, distintas temperaturas,⁶⁴ con variaciones del nivel de flujo,⁶⁵ y distintas mezclas de catalizadores metálicos⁶⁶ están dando lugar a un mayor entendimiento y control del mecanismo de crecimiento de los SWCNT. Con estos

nuevos avances se aproxima más el desarrollo de productos tecnológicos que incorporen SWCNT. Para este fin, se requieren muestras de SWCNT reproducibles con propiedades homogéneas y bien determinadas, en grandes cantidades y con bajo coste.

Tabla 1.1: Tipos de SWCNT según su método de producción y características.

Tipo de CNT	Producción	Diámetro (nm)	Descripción
Arco Eléctrico ^{9, 67-69}	Evaporación de electrodos de grafito en presencia de un gas inerte y partículas de catalizador metálico (Fe, Co, Ni, Y)	1,5 (0,9-3,1)	Longitud corta, impurezas carbonosas, dificultad de escalabilidad.
Ablación láser ^{30, 70-71}	Irradiación con láser de grafito en presencia de partículas de catalizador metálico (Fe, Co, Ni, Y)	1,4 (1,0-1,8)	Alta calidad, control tamaño diámetros, alto gasto energético, dificultad de escalabilidad.
CVD ⁷²⁻⁷⁵	Descomposición de una fuente de hidrocarburo gaseoso catalizada por nanopartículas metálicas (Co o Fe) colocadas en un sustrato sobre el que crecen los CNT.	1,5 (1,3-2,0)	Elevada pureza, barato, longitud larga, control tamaño diámetros, posibilidad crecimiento alineado, comercial, aplicable a gran escala.

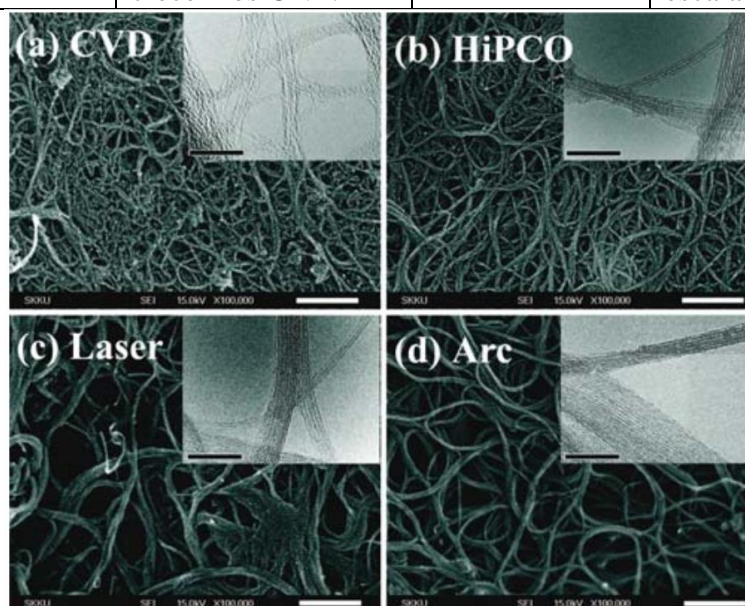


Figura 1.11. Imágenes SEM (escala: 200 nm) y TEM (recuadro, escala: 20 nm) de SWCNT: (a) SWCNT CVD, (b) SWCNT HiPCO, (c) SWCNT de ablación láser y (d) SWCNT de arco eléctrico.⁷⁶

En el presente trabajo se han utilizado muestras comerciales de SWCNT preparados por el método HiPco (de las siglas en inglés *high pressure carbon monoxide decomposition*) donde el precursor de carbono es CO junto con un catalizador de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en fase gaseosa (Figura 1.11). Se diferencia de otros métodos de CVD en que el metal catalítico no está depositado en el sustrato antes de que el depósito de carbono comience. En este método, el catalizador es introducido en fase gaseosa. Los dos, el catalizador y el hidrocarburo se introducen en el reactor siendo una reacción catalítica en fase gas. Esta forma de síntesis es industrializable y adecuada para producir SWCNT a gran escala, ya que los SWCNT no necesitan sustrato y la reacción puede operar en continuo.⁷⁷

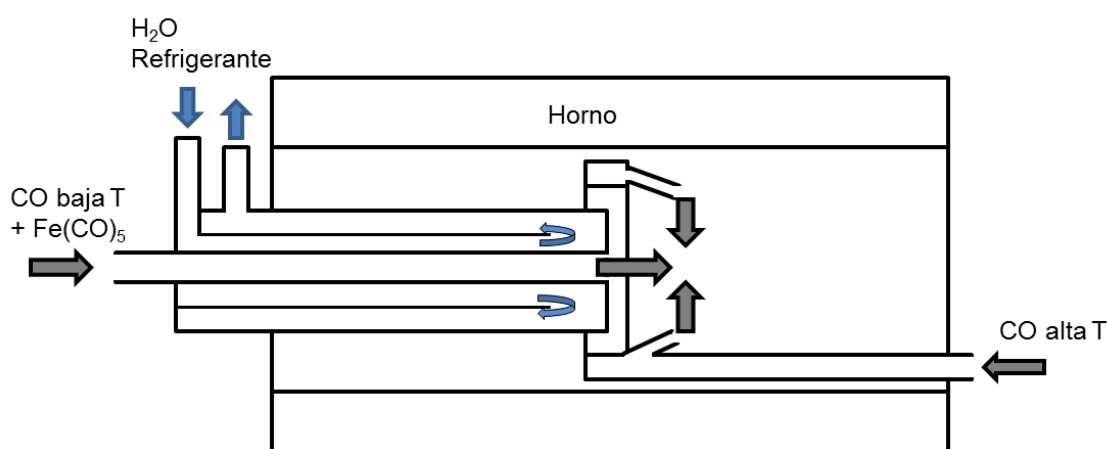


Figura 1.12. Esquema de un sistema de síntesis de SWCNT mediante el método HiPco.⁷⁷

La elección de utilizar los SWCNT HiPco para este trabajo se debió principalmente a su facilidad para ser purificados, su versatilidad para ser modificados por funcionalizaciones y para ser separados entre metálicos y semiconductores por el método de cromatografía en columna de gel.⁷⁸⁻⁷⁹ Actualmente los SWCNT HiPco son la opción más utilizada para aplicaciones y estudios en investigación.

En concreto, los SWCNT HiPco se han utilizado en estudios pioneros, tales como el desarrollo de la cicloadición 1,3 dipolar de iluros de azometina en las paredes de los SWCNT como método de funcionalización orgánica para aumentar la solubilidad y la procesabilidad⁸⁰⁻⁸¹ o la derivatización a través de la generación *in situ* de sales de diazonio, siendo ésta una forma versátil y fácil de funcionalizar SWCNT con posibilidad de anclar gran variedad de grupos funcionales distintos.⁷⁸ Estos dos métodos pioneros de funcionalización de las paredes de los CNT permitieron expandir el campo de la química orgánica aplicada a los CNT. Hasta entonces la única forma de funcionalización covalente de CNT era por derivatización de los

grupos carboxilo generados por oxidación en los extremos y en los defectos creados en la red sp^2 de los CNT.⁸²⁻⁸⁵

Al igual que en el caso de los procesos de funcionalización, la mayoría de los estudios de separación de SWCNT por tipo quiral, se realizaron primero con SWCNT HiPco. Las separaciones basadas en ADN fueron la primera clara evidencia de que los SWCNT HiPco se podían clasificar según su número de capas y su estructura electrónica.^{79, 86} Casi al mismo tiempo, fueron apareciendo otros estudios con SWCNT HiPco que mostraban evidencias de que la centrifugación⁸⁷ y la electroforesis⁸⁸ también podían utilizarse para la separación. Más adelante, se empezó a utilizar la cromatografía de gel con polisacáridos para el empaquetamiento de la columna con el mismo propósito.⁸⁹ Se descubrió que los SWCNT cubiertos por surfactante y expuestos en un medio gel se separan: los SWCNT HiPco semiconductores estaban más atraídos por el polisacárido que los metálicos.⁹⁰ También se han llevado a cabo sobre SWCNT HiPco técnicas que combinan la electroforesis con la centrifugación por gradiente de densidad y la técnica cromatográfica.⁹¹ Los últimos avances de separación por cromatografía de gel concluyen que la interacción entre el hidrogel y los SWCNT influye no solo el carácter metálico o semiconductor, sino también el diámetro y la quiralidad, y, dependiendo del surfactante escogido, se consigue incluso su separación por diferente helicidad.⁹²⁻⁹⁴

Los SWCNT HiPco (Figura 1.12.b.) tienen bajo contenido en carbono amorfo, son de diámetro pequeño y distribución de diámetros estrecha (0,8 – 1,2 nm) y, aunque el contenido en metal proveniente de la producción es bastante alto, esto no obstaculiza el trabajo que aquí se desarrolla. Sin embargo, las muestras de SWCNT sintetizadas por ablación láser y arco eléctrico contienen SWCNT de diámetro mayor y la distribución de diámetros es más ancha. Además, contienen más carbono amorfo como impurezas. La ventaja de usar HiPco SWCNT y tener menos carbono amorfo es que las excelentes propiedades de los SWCNT no se ven enmascaradas por otros materiales de carbono y que todo el carbono funcionalizado se puede considerar que proviene de los SWCNT. El hecho de que los diámetros son más pequeños, los hace más reactivos que otros de los SWCNT comerciales.⁹⁵ La reactividad química de los SWCNT facilita su modificación controlada y purificación.^{34, 96-102}

En el trabajo realizado durante esta Tesis Doctoral se utilizan diversas técnicas para facilitar el procesado de SWCNT HiPco y modificar sus propiedades optoelectrónicas. Entre ellas, el desarrollo de rutas de funcionalización química de SWCNT (Figura 1.13.), que supuso un

gran avance en la química y el procesado de los nanomateriales de carbono ofreciendo así, aún más expectativas respecto a las posibles aplicaciones de los SWCNT.^{96, 98, 103} En esta Tesis Doctoral se han elegido rutas de funcionalización covalente en los SWCNT que se originan en sus paredes laterales, interrumpiendo el sistema conjugado π y, por tanto afectando a sus propiedades electrónicas y ópticas.

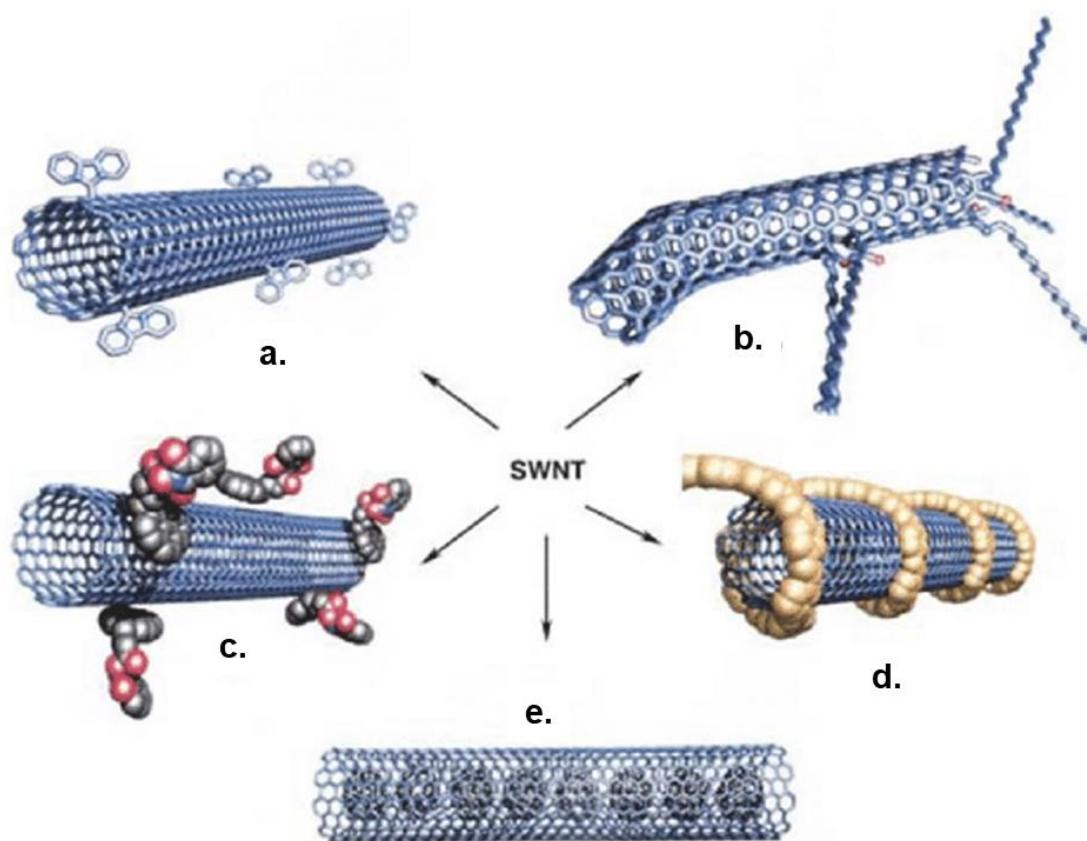


Figura 1.13. Estrategias para la funcionalización de los SWCNT: a. funcionalización covalente, b. funcionalización covalente en los extremos y en los defectos de la red sp^2 , c. funcionalización no covalente con surfactantes, d. funcionalización no covalente con polímeros y e. funcionalización endohédrica con C_{60} .¹⁰⁴

Se ha utilizado la modificación de la superficie de los SWCNT mediante su funcionalización covalente para estudios de: purificación de las muestras de SWCNT, aumento de la solubilidad, creación de grupos funcionales con compatibilidades determinadas, funcionalizaciones específicas y niveles de dopado controlados. La funcionalización covalente permite anclar en la pared de los SWCNT casi cualquier grupo funcional que sea de interés. En muchos casos, se ha encontrado que estas reacciones son selectivas según la quiralidad de los SWCNT usados, mostrando así las diferencias en la reactividad química que poseen las distintas especies (n, m) .¹⁰⁵

Muchas aplicaciones que utilizan SWCNT requieren una modificación química de los SWCNT para llevar a cabo manipulaciones controladas. La modificación química de los SWCNT es el método más simple y ampliamente aceptado para mejorar la dispersabilidad de los SWCNT en distintos medios, incluido el acuoso, y controlar las propiedades electrónicas de los SWCNT.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ Está probado que la funcionalización química covalente contrarresta las fuerzas de van der Waals entre los haces de SWCNT y conduce a la desagregación o *debundling*.^{34, 101, 107, 108} Este hecho es muy relevante porque una buena dispersión de SWCNT es esencial para el ensamblaje de SWCNT en dispositivos, y es fundamental para generar métodos experimentales reproducibles. De esta forma, aparte de modificar las propiedades de los SWCNT, con las funcionalizaciones se pueden obtener mejoras para transferir las propiedades de los SWCNT a nanomateriales compuestos.¹⁰⁹⁻¹¹⁰ Por ejemplo, la producción de fibras resistentes y flexibles está asociada con la individualización de los SWCNT para su posterior dispersión en matrices poliméricas. Además, los requisitos de eficiencia para dispositivos de transferencia de carga exigen que las superficies de los SWCNT sean compatibles con las matrices.¹¹¹ Otro ejemplo son las aplicaciones de SWCNT en sensores, que necesitan el anclaje de grupos funcionales a la superficie de los mismos con sitios de reconocimiento específicos para los analitos.¹¹²

Los primeros estudios de funcionalización covalente con SWCNT consistieron en la derivatización de los grupos carboxílicos, que puede llevarse a cabo por esterificación o mediante la formación de enlaces peptídicos. En el esquema representado en la Figura 1.14. se observan las rutas de derivatización en la que los SWCNT de partida se tratan con protocolos oxidativos para generar grupos oxigenados.⁸³⁻⁸⁵ Estos grupos funcionales se vinculan luego a las aminas, ya sea inicialmente a través de la reacción con SOCl_2 con una amina, o bien a través de la formación de enlaces amida mediada por 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) por condensación de una amina primaria y un ácido carboxílico.¹¹³ Cuando se utilizan aminas bifuncionales, los grupos funcionales se pueden unir a otros restos, como los coloides metálicos. Una ruta alternativa a la funcionalización química implica interacciones zwitteriónicas entre grupos de ácido carboxílico y amina.¹¹⁴ También es posible la funcionalización a través de enlaces éster. Los grupos funcionales oxigenados en los extremos y las paredes laterales también son puntos de anclaje disponibles para la coordinación de complejos y de iones metálicos.¹¹⁵

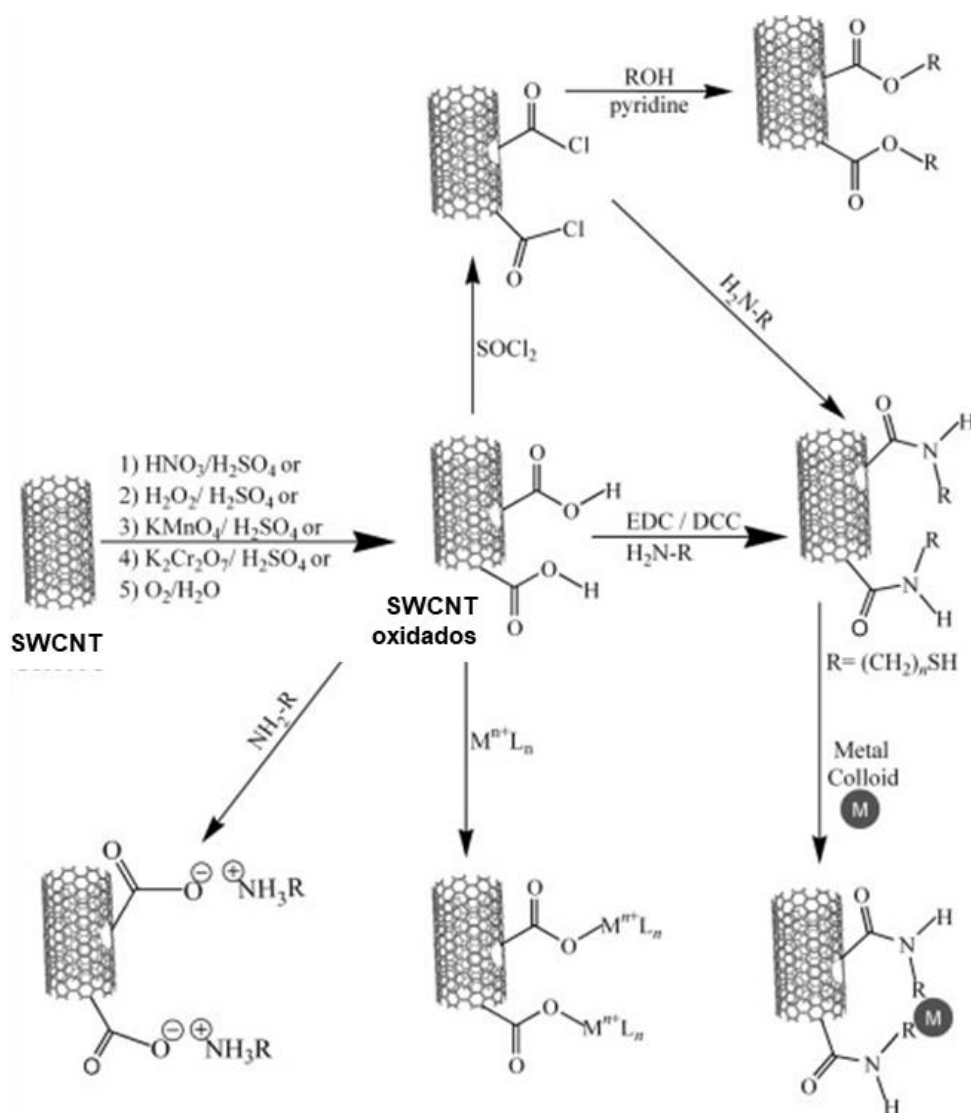


Figura 1.14. Esquema de las rutas de funcionalización comunes que se utilizan para derivatizar SWCNT a través de oxidaciones.⁹⁷

Posteriormente, los estudios pioneros de Prato y col.⁸⁰⁻⁸¹ de reacciones de cicloadición y Tour y col.⁷⁸ con las reacciones de funcionalización por sales de diazonio abrieron nuevas posibilidades de anclaje covalente de grupos funcionales sobre las paredes de los SWCNT. Hasta entonces, se pensaba que los SWCNT solo podían ser funcionalizados en los extremos o en las paredes laterales que presentasen defectos en la red sp^2 .

En la Figura 1.15. se muestran otras rutas de funcionalización covalentes que han sido desarrolladas en los SWCNT.⁹⁷

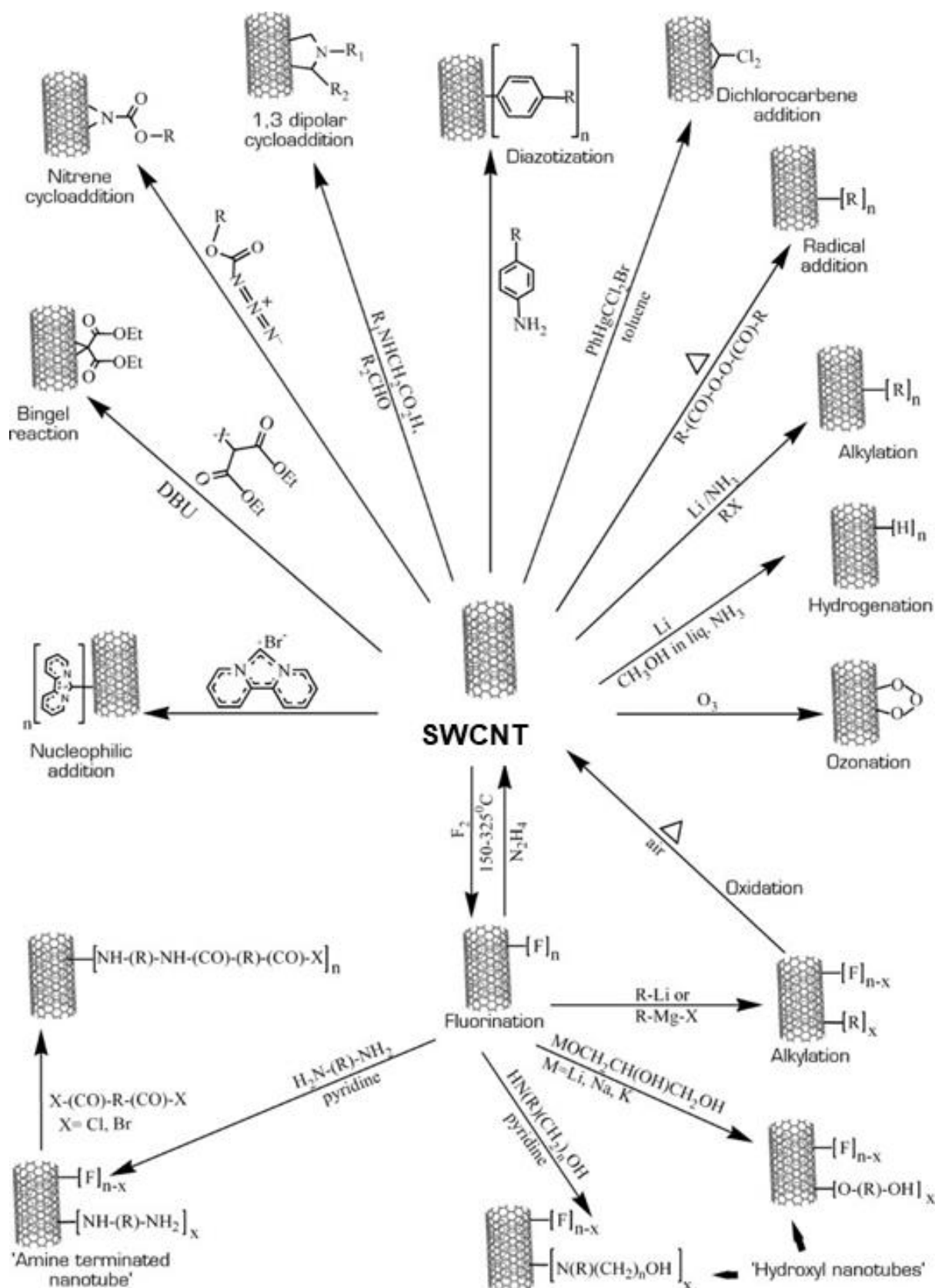


Figura 1.15. Esquema de las rutas de funcionalización covalente de los SWCNT.⁹⁷

En esta Tesis Doctoral se utilizan dos técnicas de funcionalización covalente que serán descritas en detalle a continuación: reacciones de diazonio y reacciones de oxidación.^{105, 116} Se

han utilizado varias técnicas espectroscópicas, de microscopía y de gravimetría para monitorear y caracterizar la funcionalización de los SWCNT. En particular, se mostrará cómo la espectroscopía Raman es una técnica particularmente útil ya que por un lado nos da información del grado de funcionalización de la muestra y por otro revela los cambios en la estructura electrónica de los SWCNT.

A) Reacciones de oxidación

Los tratamientos de oxidación representan un camino fundamental hacia la modificación covalente de SWCNT. Como consecuencia de una oxidación en fase líquida, gaseosa o por plasma, se generan diferentes grupos funcionales oxigenados en las paredes de los SWCNT.^{84, 116-119} La naturaleza química de los grupos funcionales oxigenados anclados (hidroxilo, carbonilo y carboxilo), parece depender del tipo de tratamiento oxidativo aplicado a los SWCNT y, por tanto, también las características modificadas. En la presente Tesis Doctoral se comparan métodos de oxidación húmeda (tratamientos ácidos) con los métodos en fase gaseosa (tratamientos térmicos en atmósfera de aire).¹²⁰

B) Reacciones de diazonio

En 2001, J. M. Tour y sus colaboradores desarrollaron la derivatización de SWCNT con sales de diazonio generadas *in situ*, una forma versátil y fácil de funcionalizar los SWCNT con una gran variedad de grupos funcionales.⁷⁸ Explicándolo brevemente, se basa en una reacción radicalaria que empieza con la reacción de una anilina precursora con un nitrito orgánico. Ésta consiste en la reacción inducida térmica o electroquímicamente de un compuesto diazo que se convierte en un radical arilo capaz de crear una cascada de reacciones radicalarias entre los SWCNT y los restos arilo, terminando en enlaces C-C estables entre ambas unidades.¹²¹

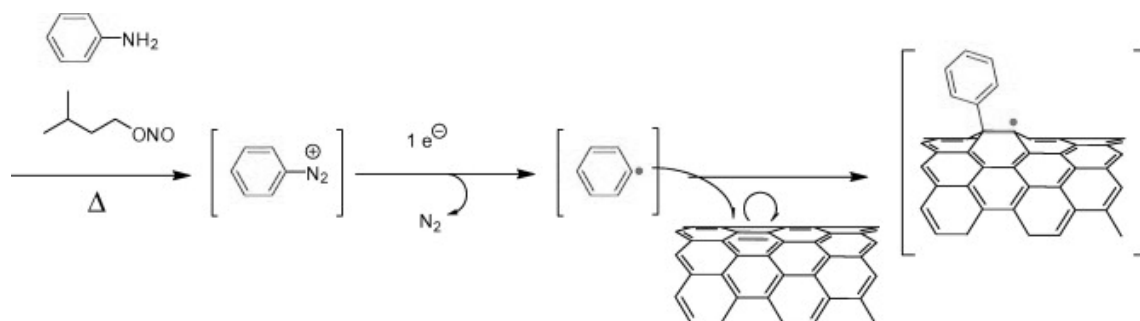


Figura 1.16. Esquema funcionalización de SWCNT con generación *in situ* de sales de aril diazonio.¹²²

1.5.1. Tintas de SWCNT

Una ruta *a priori* escalable para llevar a cabo la fabricación de dispositivos optoelectrónicos basados en nanomateriales de carbono se basa en el empleo de tintas o dispersiones en diversos disolventes y de películas fabricadas con ellas. Hay varios enfoques para dispersar los SWCNT: métodos mecánicos (tratamiento con ultrasonidos), adsorción física (funcionalización no covalente) y métodos químicos (funcionalización covalente). El desarrollo de tecnologías destinadas a permitir la incorporación de SWCNT en líquidos acuosos y orgánicos, soluciones, polímeros fundidos, geles, matrices amorfas y cristalinas ha abierto nuevas vías para la utilización de tintas de SWCNT en diversas aplicaciones.¹²³

En el caso de aplicaciones electrónicas, si se quiere evitar la modificación de las propiedades electrónicas durante el procesado de los SWCNT, se suelen utilizar distintos sistemas surfactantes y moléculas anfifílicas.¹²⁴ En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado dodecil sulfato sódico (SDS) (Figura 1.17.a. y 1.17.b.). La adsorción física del SDS sobre la superficie del SWCNT disminuye la tensión superficial e impide la formación de haces. El tratamiento con surfactantes supera las fuerzas de Van der Waals entre SWCNT mediante fuerzas repulsivas electrostáticas y favorece la separación de los haces.¹²⁵

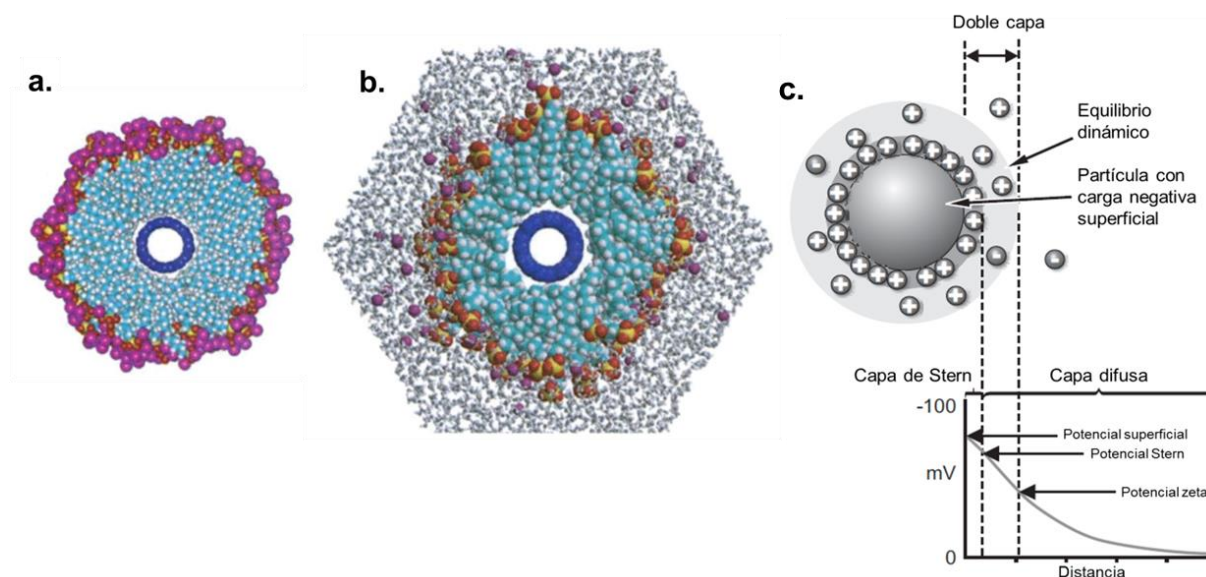


Figura 1.17. Simulación que muestra SWCNT dentro de las micelas de SDS a. SWCNT individual formando parte de una micela de SDS cilíndrica en la que la parte alquílica del SDS (hidrófoba) interacciona con el SWCNT, y exponiendo la parte polar del surfactante (anión sulfato) al medio acuoso y b. región más grande que también muestra la capa de agua externa. La imagen b. indica que las moléculas de agua están excluidas de las proximidades del SWCNT hidrófobo¹²⁶ y c. formación de doble capa y potencial medido en función de la distancia a la superficie de la partícula.¹²⁷

Gracias al potencial zeta se puede cuantificar la repulsión de carga electrostática. Para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión que interactúan en las medidas del potencial zeta, se usa el modelo de la doble capa (Figura 1.17.c.). En primer lugar ocurre la atracción del coloide hacia los iones para que formen una capa alrededor del coloide (capa de Stern). Otros iones son atraídos por el coloide pero rechazados por la capa de Stern (capa difusa). De esta forma, se establece un equilibrio dinámico con la formación de una capa difusa de contraiones (doble capa). Los coloides producen potenciales eléctricos. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern: en este punto de la superficie es donde se mide el potencial zeta.

Las repulsiones causadas por los grupos iónicos contenidos en los surfactantes (Figura 1.18.a.), son efectivas evitando la agregación, dando lugar a dispersiones de SWCNT estables (Figura 1.18.b.). Si la carga es suficientemente elevada, los coloides de SWCNT permanecen dispersos y en suspensión. Si se reducen estas cargas, el efecto es el opuesto y los coloides se aglomeran.

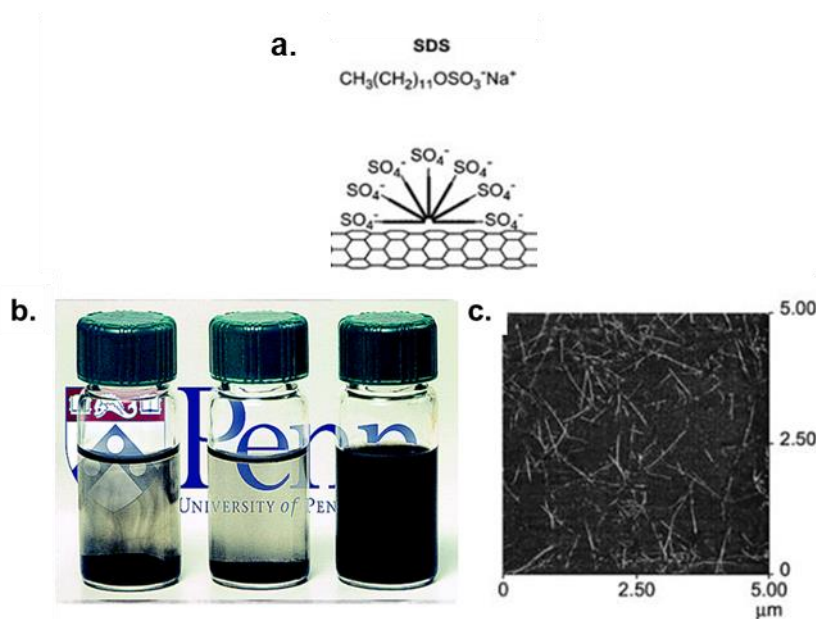


Figura 1.18. a. Representación esquemática de cómo se adsorbe el SDS en las superficies de los SWCNT. b. viales que contienen dispersiones acuosas de SWCNT HiPCO en surfactantes. c. Imagen AFM de SWCNT estabilizados con surfactante en una superficie de silicio.¹²⁸

El uso del SDS fue relevante en el estudio realizado por Duesberg y col. en el año 1998 para dispersar una muestra de CNT y separar por cromatografía de exclusión de tamaño MWCNT y SWCNT.¹²⁹ En el 2002, gracias a la dispersión de SWCNT en SDS, O'Connell y col. consiguieron obtener espectros de absorción y de fluorescencia en el infrarrojo cercano de una muestra de SWCNT.¹²⁶ Posteriormente, estudios como la estabilidad de las dispersiones, la

forma de agregación o la influencia en la separación por columna de gel se han realizado con SDS.¹³⁰⁻¹³² Otro ejemplo de utilización de polímeros para dispersar SWCNT tuvo lugar pioneramente en 2003 donde Coleman y col. utilizaron poli (alcohol vinílico) y poli (vinilpirrolidona) intercalados entre los SWCNT para dispersar. Estas dispersiones fueron filtradas y a partir de ellas se obtuvieron películas delgadas autoconsistentes (*buckypapers*).¹³³

Para conseguir una buena dispersión de los SWCNT en SDS se aplica un tratamiento de ultrasonidos mientras el surfactante es adsorbido en las paredes del SWCNT (Figura 1.19.). El tratamiento por ultrasonidos produce una fuerza de cizalla que ayuda a separar los haces de SWCNT.^{125, 134}

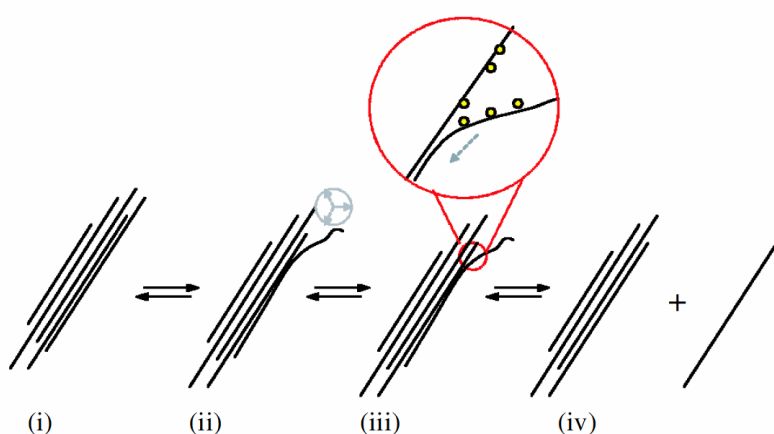


Figura 1.19. Mecanismo de desagregación de los SWCNT de los haces i. El tratamiento de ultrasonidos "deshilacha" el extremo del haz de SWCNT. ii. se produce la adsorción surfactante. Este último proceso continúa insertándose en el haz y iii. que termina con la desagregación de los SWCNT individualizados, recubiertos con surfactante iv.¹³⁵

Desde la primera vez que se produjeron SWCNT en 1993,²⁷ sus métodos de producción han dado lugar, en la mayoría de los casos, no solo a muestras de SWCNT empaquetadas en forma de haces debido a las interacciones de van der Waals,³⁰ sino también a impurezas y mezclas de SWCNT de diferentes quiralidades. La obtención de muestras de SWCNT de alta pureza ha sido una pieza clave para su aplicación a nivel industrial.¹³⁶

La purificación de SWCNT para eliminar las impurezas que puedan provenir de su producción y los agregados más voluminosos que hayan podido quedar en la dispersión es un paso fundamental para la obtención de tintas de SWCNT procesables. La centrifugación de las suspensiones acuosas de SWCNT a alta velocidad (120.000 o 200.000 g), denominada ultracentrifugación (UCF), provoca la sedimentación selectiva de carbono amorfo, agregados más voluminosos y partículas metálicas, dejando los SWCNT purificados y mayormente individualizados en suspensión debido a una carga diferente de estos componentes (Figura

1.20.).¹³⁷⁻¹³⁸ La UCF como método de purificación ha sido aplicada con éxito para obtener dispersiones de SWCNT de alta pureza en medios acuosos con surfactantes eliminando la mayoría de partículas de carbono y metal amorfas e impurezas gráficas pudiendo ser usado a gran escala.^{139,140-141}

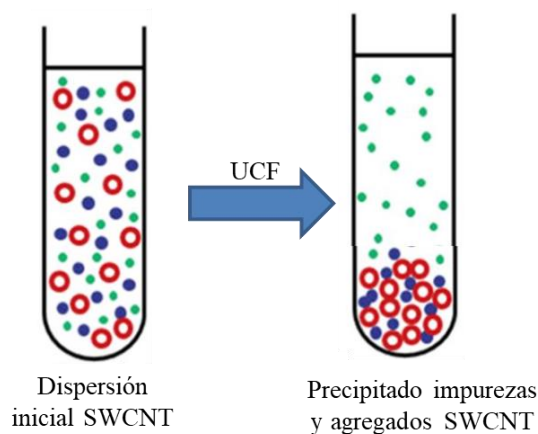


Figura 1.20. Esquema ilustrativo del método de purificación por ultracentrifugación.¹⁴²

Una vez que se obtienen tintas de SWCNT estables, se puede proceder a separar los SWCNT individuales según el diámetro y la quiralidad aprovechando sus reactividades diferenciales. Esta metodología se lleva a cabo para conseguir una manipulación controlada de las propiedades electrónicas de los SWCNT.¹⁴³⁻¹⁴⁴

Los métodos de producción de SWCNT proporcionan normalmente materiales que contienen tanto SWCNT metálicos como semiconductores. En los últimos años, los esfuerzos en la investigación han conseguido obtener muestras de SWCNT de alta pureza y quiralidades definidas en su producción (Figura 1.21.a.). En 2014, se presentaron dos formas distintas de obtener un solo tipo de SWCNT.¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ Un enfoque intenta lograr el control de la estructura de los SWCNT controlando la estructura del catalizador metálico usado en su producción,^{145, 147} mientras que el otro intenta crear SWCNT a partir de carbono con estructuras definidas.^{146, 148-}
¹⁴⁹ El crecimiento selectivo de SWCNT semiconductores directamente sobre sustratos ha generado progresos significativos.¹⁵⁰⁻¹⁵⁶

Otra alternativa para obtener SWCNT separados por su quiralidad es a partir de los materiales de SWCNT en polvo. Se han desarrollado tres métodos que son potencialmente aplicables a gran escala: Uno de ellos es el método basado en la separación basada en cromatografía de gel (Figura 1.21.b.)^{89, 92, 157-158}; otro, basado en la separación de fases de dos polímeros acuosos (Figura 1.21.c.)¹⁵⁹⁻¹⁶¹; y otro el método de ultracentrifugación en gradient de densidad.¹⁶²⁻¹⁶³

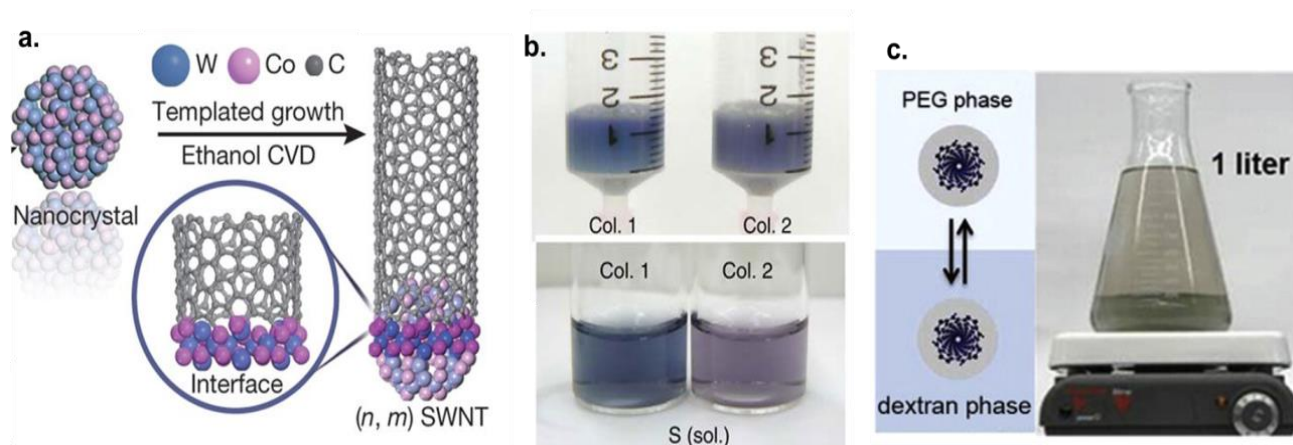


Figura 1.21. Ejemplos de obtención de SWCNT con quiralidades definidas a. Crecimiento selectivo de SWCNT (16,2) con catalizador WCo,¹⁴⁵ b. separación de SWCNT cromatográfica con columna de gel⁸⁹ c. separación de SWCNT utilizando polietilenglicol y dextrano.¹⁶¹

Los primeros trabajos de separación de CNT por cromatografía de gel se realizaron con SWCNT y MWCNT sintetizados por arco eléctrico para separar los CNT en función de su longitud usando como fase estacionaria empaquetada vidrio de poro controlado.¹⁶⁴⁻¹⁶⁵ Paralelamente se demostró también que el SiO₂ puede ser utilizado como fase estacionaria para la separación de SWCNT haciendo un estudio exhaustivo de los factores que afectan a la separación.¹⁶⁶ Estudios posteriores empezaron a usar gel de agarosa para separar SWCNT HiPco en metálicos y semiconductores.^{90, 167} Más adelante se empezó a utilizar gel Sephacryl que demostró una selectividad más alta que todas las anteriores fases estacionarias utilizadas.⁹¹ Con este procedimiento se han conseguido incluso separar SWCNT de quiralidad única y diferenciar helicidades incluso a gran escala.^{92-93, 157, 168-169} De la misma forma, este método ha permitido separar SWCNT de DWCNT.¹⁷⁰

Estas separaciones por la quiralidad de los SWCNT son relevantes para estudios en circuitos electrónicos,¹⁷¹⁻¹⁷⁴ celdas solares,¹⁷⁵⁻¹⁷⁶ estudios de detección por imagen en medios biológicos (*bio-imaging*) y terapias médicas (Figura 1.22.).¹⁷⁷⁻¹⁷⁸

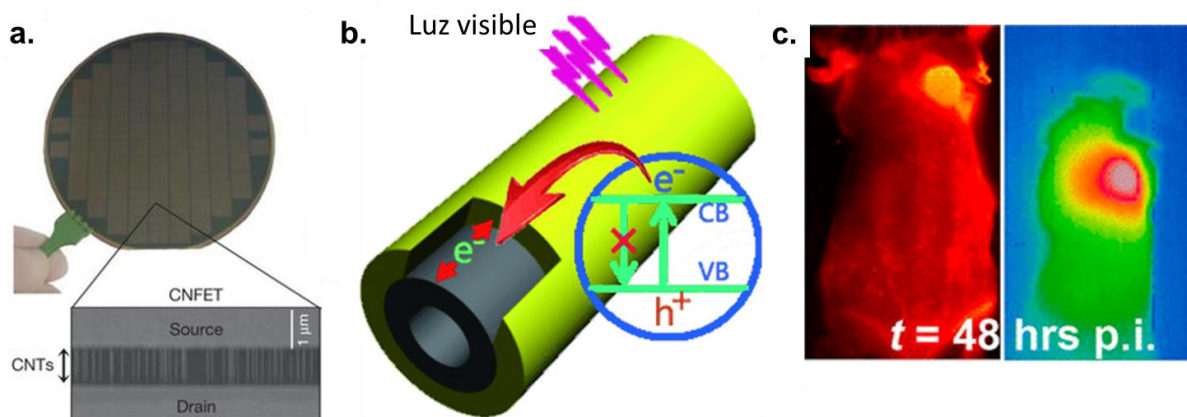


Figura 1.22. a. Oblea de cuatro pulgadas, prototipo de ordenador fabricado con CNT,¹⁷² b. mecanismo para mejorar la fotocorriente en una celda solar utilizando SWCNT semiconductores,¹⁷⁹ y c. imágenes tumorales y terapia fototérmica con SWCNT separados (6,5).¹⁷⁷

En concreto, la presente Tesis Doctoral se centra en desarrollar materiales de SWCNT con propiedades electrónicas controladas para su potencial empleo en aplicaciones tecnológicas. Los SWCNT han sido ampliamente estudiados para aplicaciones electrónicas porque presentan varias ventajas:

- a) Los portadores de carga en los SWCNT tienen caminos largos para el mecanismo de dispersión acústica de fonones. Como resultado, se puede lograr un transporte balístico libre.¹⁸⁰
- b) La movilidad de un portador de SWCNT es superior a los transistores de silicio.¹⁸¹⁻¹⁸²
- c) Los diámetros pequeños de los SWCNT permiten obtener dispositivos miniaturizados.

Gracias a estas magníficas características electrónicas, el descubrimiento de los CNT despertó un enorme interés tanto en la investigación fundamental como en las aplicaciones prácticas con SWCNT individuales y películas de SWCNT en nano y microelectrónica. Históricamente, las primeras medidas de propiedades eléctricas se realizaron en MWCNT en 1994¹⁸³ y la caracterización eléctrica de los SWCNT en 1996.³⁰ Para poder llevar a cabo la fabricación de dispositivos electrónicos de SWCNT que utilicen las propiedades de transporte electrónico de los SWCNT individuales se han desarrollado técnicas de nanomanipulación y transferencia que permiten obtener transistores de efecto de campo (FET de las siglas en inglés *field effect transistor*) de alto rendimiento y circuitos integrados en sustratos flexibles.¹⁸⁴⁻¹⁸⁷

1.5.1. Películas de SWCNT

Aparte de la fabricación de dispositivos electrónicos a partir de SWCNT individuales, el uso en películas de SWCNT está cada vez más extendido. Frente a dispositivos basados en

SWCNT individuales, la fabricación de películas de SWCNT permite mayor reproducibilidad en sus propiedades eléctricas.

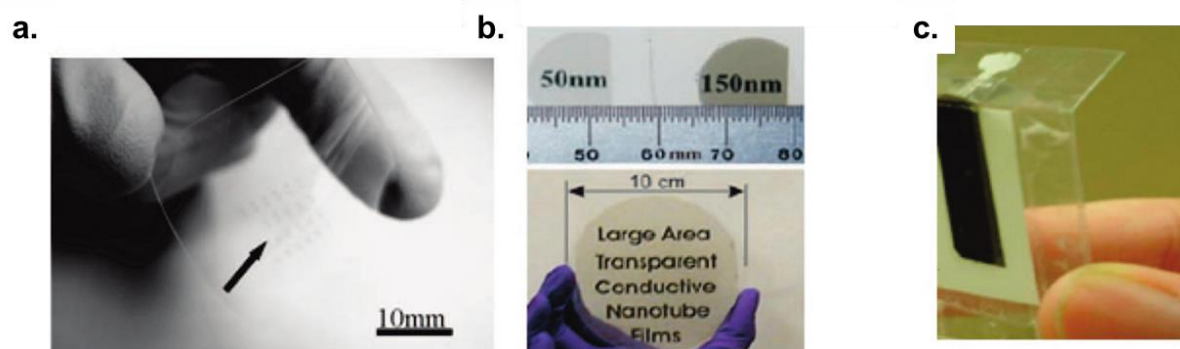


Figura 1.23. Películas delgadas de CNT y su aplicación a. transistor de película CNT sobre sustrato plástico. b. película CNT transparente y conductora sobre sustrato de vidrio. c. supercondensador de plástico con electrodo de CNT.¹⁸⁸

Entre las ventajas más significativas del uso de películas de SWCNT soportadas se encuentra el hecho de que son mecánicamente robustas, flexibles y manipulables; pueden ser ópticamente transparentes y pueden prepararse a temperatura ambiente a partir de dispersiones de SWCNT. Estas ventajas no pueden ser proporcionadas por el silicio.¹⁸⁹⁻¹⁹⁰ En comparación con los semiconductores orgánicos las películas delgadas de SWCNT ofrecen una movilidad de portadores significativamente mejor.¹⁹¹⁻¹⁹⁴ Por estas razones, las características de las películas de SWCNT parecen ofrecer una alternativa ideal para la electrónica, aprovechando sus excelentes propiedades estructurales, físicas y químicas.

Las películas de SWCNT, con un área superficial específica alta y flexibilidad mecánica, se han mostrado como una alternativa para la fabricación de sensores electromecánicos,¹⁹⁵ electrodos electroquímicos porosos,¹⁹⁶ sensores químicos y transistores,¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ y se han incorporado en sustratos de plástico como dispositivos electrónicos flexibles y transparentes.^{37, 199} También son adecuadas en tamaño para ser utilizadas en pantallas pixeladas y biosensores.³⁷ Por lo tanto, si bien los tamaños de SWCNT individuales pueden permitir un avance en las dimensiones del transistor hacia la minituarización, las otras propiedades únicas de los SWCNT permiten una gama más amplia de oportunidades electrónicas en forma de película.

En términos generales, los enfoques de fabricación de películas de SWCNT se dividen en: procesos secos y procesos húmedos. Ambas estrategias tienen ventajas. Por ejemplo, las películas de SWCNT fabricadas mediante procesos secos generalmente tienen una alta

conductividad, mientras que las películas basadas en dispersiones son compatibles con algunos procesos de fabricación industrial.²⁰⁰⁻²⁰⁴

Principalmente, hay dos procesos de fabricación en seco (Figura 1.24.a.): uno se basa en la técnica CVD por catalizador flotante (*floating catalyst*), que fue introducido por primera vez por Cheng y col. en 1998,²⁰⁵⁻²⁰⁶ y el otro se basa en el concepto de crecer CNT en una matriz alineada.²⁰⁷

En la presente Tesis Doctoral elegimos para la fabricación de películas los métodos húmedos que son aquellos procesos en los que los CNT son dispersados en disolución acuosa u orgánica seguido de secado del líquido. A veces también implica la eliminación de componentes no deseados, como polímeros o surfactantes. Una suspensión de CNT bien preparada es un requisito previo para todos los procesos de este tipo. Las técnicas húmedas principales son: recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) (Figura 1.14.b.), técnica Langmuir-Blodgett, métodos de serigrafía y doctor blade, pintado con pincel, recubrimiento por rotación (*spin-coating*), recubrimiento gota a gota (*drop-coating*), recubrimiento por pulverización con aerógrafo, deposición electroforética y filtración al vacío (Figura 1.24.c.).⁴⁴

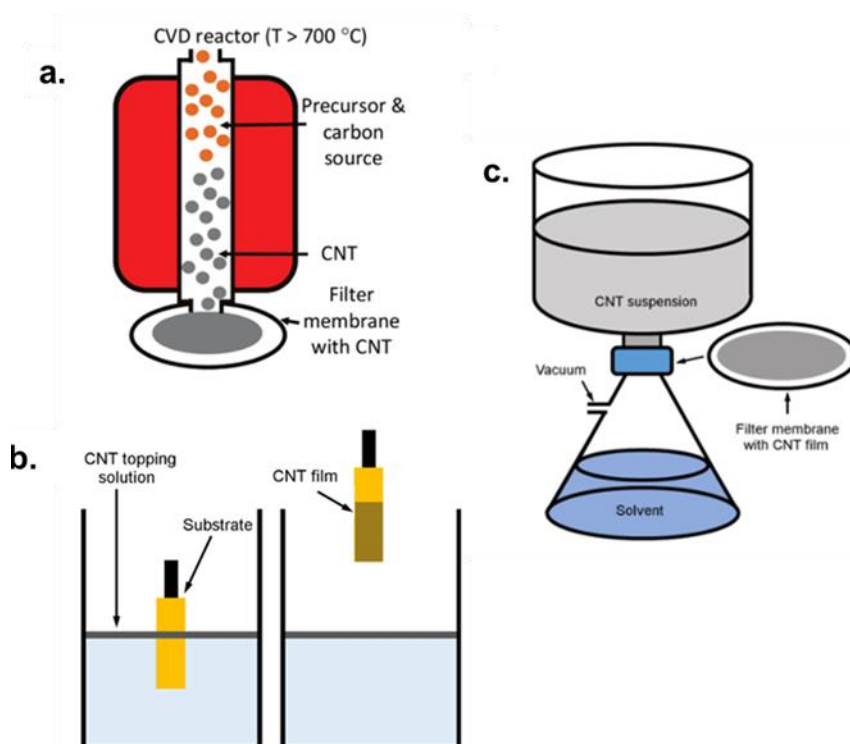


Figura 1.24. a. Esquema del proceso de CVD para hacer crecer los SWCNT y depositarlos directamente en una membrana para su transferencia, b. técnica de recubrimiento por inmersión, c. técnica de filtrado a vacío para preparación de películas de SWCNT.⁴⁴

Las dispersiones de SWCNT obtenidas en el presente trabajo, bien sean de SWCNT HiPco de partida en polvo, o funcionalizados, o bien después de pasar por la columna cromatográfica, son procesadas, para la fabricación de películas, por pintado con aerógrafo, también llamada aerografía, es una de las técnicas más utilizadas y la elegida en este trabajo porque es un método simple, barato, reproducible y puede ser fácilmente llevado a gran escala.

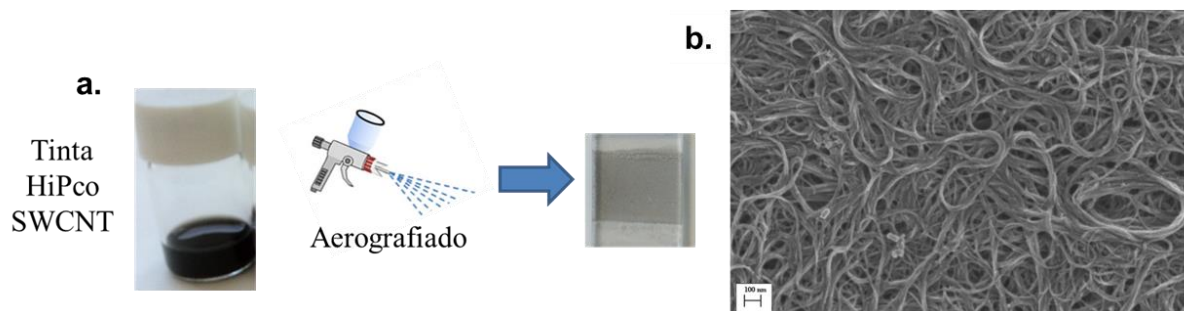


Figura 1.25. a. Esquema preparación películas SWCNT por aerógrafo a partir de una tinta de SWCNT y b. imagen SEM (escala 100 nm) de una película de SWCNT preparada por aerografiado.

La implementación de las películas de SWCNT en dispositivos optoelectrónicos sigue siendo a día de hoy un reto que requiere una mejora adicional de sus propiedades ópticas y eléctricas. Para que se lleve a cabo el progreso en los dispositivos optoelectrónicos basados en películas de SWCNT, estos materiales deben caracterizarse por tener control en los niveles de dopado, en la transmitancia y la resistencia, combinados idealmente con buena flexibilidad, bajo peso y, preferiblemente, deben fabricarse mediante métodos simples y económicos.

En la presente Tesis Doctoral se muestran además distintos tratamientos para el procesado de las películas de SWCNT post-depósito que ayudan a aumentar la transparencia, la conductividad y la adhesión de las películas de SWCNT.^{208,209} Igualmente se muestra la modificación de los niveles de dopado de las películas de SWCNT, siendo éste uno de los métodos más eficientes para controlar las propiedades optoelectrónicas de las películas.²¹⁰

1.6.Contexto, objetivos y contenido

Esta Tesis Doctoral contiene los resultados de la investigación realizada en la búsqueda de diversas estrategias para utilizar tintas y películas de nanomateriales de carbono de cara a aplicaciones en optoelectrónica. Se han preparado y caracterizado nanomateriales de carbono en polvo, tintas y películas. Se han llevado a cabo metódicos trabajos modificando y estudiando las propiedades electrónicas de SWCNT y CNH. Los materiales de SWCNT y CNH en polvo se han caracterizado usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS

de las siglas en inglés de *X-ray photoelectron spectroscopy*), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM de las siglas en inglés de *transmission electron microscopy*). Las tintas se han caracterizado con medidas coloidales de potencial zeta, radio hidrodinámico, espectroscopía Raman en fase líquida y espectroscopía de absorción. Las películas se caracterizaron con medidas de conductividad, transmitancia, espectroscopía Raman, XPS y microscopía electrónica de barrido (SEM de las siglas en inglés de *scanning electron microscopy*). Los resultados obtenidos permiten dar un paso más en la utilización de los nanomateriales de carbono en aplicaciones electrónicas como alternativa a los dispositivos convencionales basados en silicio.

El trabajo desarrollado durante esta Tesis Doctoral ha sido parte del proyecto de investigación europeo *Graphene-based nanomaterials for touchscreen technologies: comprehension commerce and communication H2020-MSCA-ITN-2014-ETN 642742 (Enabling Excellence)*. Este proyecto de formación e investigación y desarrollo (I + D) se enmarca dentro de las acciones Marie Curie Horizon H2020 en el que hemos participado trece estudiantes de doctorado de siete grupos de investigación y dos empresas en cuatro países europeos distintos.

El proyecto *Enabling Excellence* se centra en la formación de excelencia y en la resolución de problemas en diferentes niveles de I + D para el desarrollo de nanomateriales, su procesado e integración en plataformas electrónicas hacia su aplicación en dispositivos táctiles. Los problemas más críticos tratados en este proyecto, que requieren mayor atención de I + D, se refieren a: control del número y lugar de los defectos en la red hexagonal sp^2 de los nanomateriales utilizados, control del grado de funcionalización y control de las propiedades electrónicas. Para este fin, se requirieron esfuerzos en la producción, el procesado y la caracterización físico-química a macro, micro y nanoescala que faciliten el camino para el uso de estos nanomateriales en la industria. Todo esto ha de ser aplicable a procesos industriales, por lo que esta Tesis Doctoral se desarrolla teniendo en mente que se buscan métodos que puedan ser usados a gran escala.

Dentro de este programa de I + D, he recibido varios talleres de formación de alta calidad en comunicación, nanomateriales y técnicas de caracterización, he asistido a siete congresos internacionales y cinco nacionales con participaciones orales y pósters, y he realizado seis estancias en el extranjero: dos en la Universidad de Sussex, en el Laboratorio de *Materials Physic Group* liderado por el Prof. Alan Dalton en Brighton (Reino Unido); otras dos en el laboratorio de *Materials Synthesis and Physical Chemistry* liderado por el Prof. Nikos

Tagmatarchis en el *Theoretical & Physical Chemistry Institute* de la *National Hellenic Research Foundation* en Atenas (Grecia); una en el grupo de *Physics of Materials and Nanostructures* del *Institute des Materiaux* en el *Centre National de la Recherche Scientifique* en Nantes (Francia) bajo la supervisión del Dr. Jean-Luc Duvail y otra en la industria, en la empresa M-Solv, Oxford (Reino Unido) bajo la supervisión del Dr. Adam Brunton. De esta manera, la elaboración de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias al desarrollo de la labor de investigación en distintos ambientes, que ha resultado en sinergias muy provechosas y productivas.

En esta Tesis Doctoral se llevaron a cabo diversos métodos de procesado químico-físico de SWCNT y CNH. Por un lado, se realizaron trabajos de funcionalización de los materiales de SWCNT y CNH en polvo para modificar las propiedades coloidales y optoelectrónicas. Estos materiales fueron utilizados para preparar dispersiones estables (o tintas) que fueron purificadas por UCF. Además, las tintas de los SWCNT HiPco de partida fueron separadas por el método de cromatografía en gel para obtener muestras separadas en metálicos y semiconductores. Dichas tintas se utilizaron para la fabricación de películas delgadas estables y uniformes. Se trabajó para obtener un control de las propiedades optoelectrónicas mediante dopado, en disminuir la resistencia y aumentar la transparencia de las películas de SWCNT y en mejorar la adhesión de los SWCNT a sustratos flexibles mediante procesado láser y tratamientos de inmersión. Más concretamente, el trabajo se presenta desglosado en los siguientes capítulos:

Capítulo 2 – Funcionalización de SWCNT con grupos oxigenados: Estudio de las propiedades coloidales y electrónicas. Se procede a realizar la funcionalización de SWCNT a través de tratamientos oxidativos, en fase líquida y fase gas, para modificar controladamente las propiedades electrónicas de los SWCNT. Además de estudiar el material de SWCNT en polvo, se prepararon dispersiones y películas de SWCNT oxidados. Todas las muestras se evaluaron mediante espectroscopía Raman, XPS, espectroscopía de absorción óptica, medidas coloidales y microscopía electrónica.

Capítulo 3 – Funcionalización covalente de SWCNT con reacciones por sales de diazonio: Estudio de la naturaleza del dopado y de la fotoactividad. Se presenta la funcionalización covalente de SWCNT por sales de diazonio y un estudio de los cambios inducidos en sus propiedades optoelectrónicas. Se identifica y diferencia el dopado *p*- o dopado *n*-, según el grupo funcional anclado en la red sp^2 mediante espectroelectroquímica

Raman *in situ*. Se utilizan los SWCNT funcionalizados covalentemente para preparar electrodos fotoactivos, demostrando que la corriente fotocatódica en la celda fotoelectroquímica puede ser modificada según el grupo funcional unido a la pared de los SWCNT y siendo consistente esta modificación de la corriente fotocatódica con el dopado proporcionado por aquellos grupos funcionales.

Capítulo 4 – Individualización de CNH con dopado tipo *p*-. Se efectúa un tratamiento a los agregados de CNH, denominados dalias con ácido clorosulfónico. Esto genera especies cargadas positivamente en la superficie de los CNH dando lugar a la consecución de la individualización de los CNH. La adsorción de unidades de clorosulfonato conlleva dopado de los CNH. Se realiza la caracterización por técnicas de microscopía electrónica, de gravimetría y espectroscópicas.

Capítulo 5 - Preparación de tintas y películas de SWCNT metálicos y semiconductores. Se preparan dispersiones de SWCNT en medio acuoso. La tinta de SWCNT se separa en fracciones enriquecidas de SWCNT metálicos y semiconductores mediante el método de columna cromatográfica en gel. Se realiza un estudio paramétrico optimizando el valor de la concentración de SWCNT de partida y la longitud de la columna. Las muestras de SWCNT de partida y las fracciones separadas se caracterizan por estudios de voltamperometría cíclica.

Capítulo 6 – Tratamiento láser de películas de SWCNT. Se lleva a cabo el procesado de películas de SWCNT enriquecidas en SWCNT metálicos y semiconductores por láser con longitudes de onda de 1064 y 355 nm. La morfología de la superficie de las películas de SWCNT se examinó antes y después del tratamiento con láser mediante técnicas de microscopía. Las propiedades optoelectrónicas de las películas de SWCNT tratadas por láser fueron investigadas por espectroscopía Raman.

Capítulo 7 – Tratamiento químico para mejorar la adhesión de películas de SWCNT en sustratos plásticos. Se preparan películas de SWCNT sobre sustratos plásticos de tereftalato de polietileno (PET) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) con posterior realización de tratamientos químicos que dan lugar a películas de SWCNT con mayor adhesión y resistencia mecánica así como con valores de transparencia, conductividad eléctrica aumentados y control del nivel de dopado.

Capítulo 8 - Tratamiento electroquímico sobre películas de SWCNT. Se lleva a cabo la modificación de las propiedades electrónicas de películas de SWCNT por medio de

voltamperometrías cíclicas en acetonitrilo. Se estudian los cambios en la capacidad, el dopado electroquímico y los grupos funcionales generados en estos procesos.

Capítulo 9 – Conclusiones y perspectivas: El último capítulo recoge las conclusiones de esta Tesis Doctoral y mi visión sobre la evolución de las líneas de investigación aquí tratadas, así como de las posibles aplicaciones tecnológicas que puedan derivarse.

1.7. Referencias

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318 (6042), 162-163.
2. Lambin, P.; Fonseca, A.; Vigneron, J. P.; Nagy, J. B.; Lucas, A. A., Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **1995**, 245 (1), 85-89.
3. Chico, L.; Crespi, V. H.; Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M. L., Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions. *Physical Review Letters* **1996**, 76 (6), 971-974.
4. Mackay, A. L.; Terrones, H., Diamond from graphite. *Nature* **1991**, 352 (6338), 762-762.
5. Terrones, H.; Mackay, A. L., The geometry of hypothetical curved graphite structures. *Carbon* **1992**, 30 (8), 1251-1260.
6. Terrones, H.; Mackay, A. L., Triply periodic minimal surfaces decorated with curved graphite. *Chemical Physics Letters* **1993**, 207 (1), 45-50.
7. Zhang, J.; Terrones, M.; Park, C. R.; Mukherjee, R.; Monthieux, M.; Koratkar, N.; Kim, Y. S.; Hurt, R.; Frackowiak, E.; Enoki, T.; Chen, Y.; Chen, Y.; Bianco, A., Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon* **2016**, 98, 708-732.
8. Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth* **1976**, 32 (3), 335-349.
9. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354 (6348), 56-58.
10. Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Topological defects in large fullerenes. *Chemical Physics Letters* **1992**, 195 (5), 537-542.
11. Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A., Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* **2002**, 297 (5582), 787-792.

12. Romo-Herrera, J. M.; Terrones, M.; Terrones, H.; Dag, S.; Meunier, V., Covalent 2D and 3D Networks from 1D Nanostructures: Designing New Materials. *Nano Letters* **2007**, 7 (3), 570-576.
13. Coluci, V. R.; Galvão, D. S.; Jorio, A., Geometric and electronic structure of carbon nanotube networks: ‘super’-carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2006**, 17 (3), 617-621.
14. Novaes, F. D.; Rurali, R.; Ordejón, P., Electronic Transport between Graphene Layers Covalently Connected by Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2010**, 4 (12), 7596-7602.
15. Xu, L.; Wei, N.; Zheng, Y.; Fan, Z.; Wang, H.-Q.; Zheng, J.-C., Graphene-nanotube 3D networks: intriguing thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (4), 1435-1444.
16. Dag, S.; Senger, R. T.; Ciraci, S., Theoretical study of crossed and parallel carbon nanotube junctions and three-dimensional grid structures. *Physical Review B* **2004**, 70 (20), 205407.
17. Dimitrakakis, G. K.; Tylianakis, E.; Froudakis, G. E., Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage. *Nano Letters* **2008**, 8 (10), 3166-3170.
18. Varshney, V.; Patnaik, S. S.; Roy, A. K.; Froudakis, G.; Farmer, B. L., Modeling of Thermal Transport in Pillared-Graphene Architectures. *ACS Nano* **2010**, 4 (2), 1153-1161.
19. Varshney, V.; Roy, A. K.; Froudakis, G.; Farmer, B. L., Molecular dynamics simulations of thermal transport in porous nanotube network structures. *Nanoscale* **2011**, 3 (9), 3679-3684.
20. Mirvakili, S. M.; Hunter, I. W., Artificial Muscles: Mechanisms, Applications, and Challenges. *Advanced Materials* **2018**, 30 (6).
21. Burakov, A. E.; Galunin, E. V.; Burakova, I. V.; Kucheroval, A. E.; Agarwal, S.; Tkachev, A. G.; Gupta, V. K., Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, 148, 702-712.
22. Yi, H.; Huang, D.; Qin, L.; Zeng, G.; Lai, C.; Cheng, M.; Ye, S.; Song, B.; Ren, X.; Guo, X., Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 239, 408-424.
23. Blackburn, J. L.; Ferguson, A. J.; Cho, C.; Grunlan, J. C., Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. *Advanced Materials* **2018**, 30 (11).

24. Li, D.; Lai, W. Y.; Zhang, Y. Z.; Huang, W., Printable Transparent Conductive Films for Flexible Electronics. *Advanced Materials* **2018**, *30* (10).
25. Maduraiveeran, G.; Sasidharan, M.; Ganesan, V., Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *103*, 113-129.
26. Muhulet, A.; Miculescu, F.; Voicu, S. I.; Schütt, F.; Thakur, V. K.; Mishra, Y. K., Fundamentals and scopes of doped carbon nanotubes towards energy and biosensing applications. *Materials Today Energy* **2018**, *9*, 154-186.
27. Iijima, S.; Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, *363* (6430), 603-605.
28. Kausar, A.; Anwar, Z.; Muhammad, B., Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review AU - Rafique, Irum. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2016**, *55* (3), 312-333.
29. Flahaut, E.; Bacsá, R.; Peigney, A.; Laurent, C., Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, (12), 1442-1443.
30. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tománek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* **1996**, *273* (5274), 483-487.
31. Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008; p 720.
32. Javey, A.; Kong, J., *Carbon Nanotube Electronics*. Springer-Verlag US: US, 2009; p 267.
33. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P., *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2001; p 448.
34. Hodge, S. A.; Bayazit, M. K.; Coleman, K. S.; Shaffer, M. S. P., Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (12), 4409-4429.
35. Ando, T., The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. *Npg Asia Materials* **2009**, *1*, 17.
36. Zhang, S.; Kumar, S., Carbon Nanotubes as Liquid Crystals. *Small* **2008**, *4* (9), 1270-1283.

37. Collins, P. G.; Avouris, P., Chapter 3 The electronic properties of carbon nanotubes. In *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, 2008; Vol. 3, pp 49-81.
38. Wilder, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C., Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **1998**, *391*, 59.
39. Jorio, A.; Araujo, P. T.; Doorn, S. K.; Maruyama, S.; Chacham, H.; Pimenta, M. A., The Kataura plot over broad energy and diameter ranges. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2006**, *243* (13), 3117-3121.
40. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y., Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, *103* (1), 2555-2558.
41. Araujo, P. T.; Pesce, P. B. C.; Dresselhaus, M. S.; Sato, K.; Saito, R.; Jorio, A., Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2010**, *42* (5), 1251-1261.
42. Bockrath, M.; Hone, J.; Zettl, A.; McEuen, P. L.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E., Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes. *Physical Review B* **2000**, *61* (16), R10606-R10608.
43. Johannsen, J. C.; Ulstrup, S.; Crepaldi, A.; Cilento, F.; Zacchigna, M.; Miwa, J. A.; Cacho, C.; Chapman, R. T.; Springate, E.; Fromm, F.; Raidel, C.; Seyller, T.; King, P. D. C.; Parmigiani, F.; Grioni, M.; Hofmann, P., Tunable Carrier Multiplication and Cooling in Graphene. *Nano Letters* **2015**, *15* (1), 326-331.
44. Yu, L.; Shearer, C.; Shapter, J., Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (22), 13413-13453.
45. White, C. T.; Todorov, T. N., Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature* **1998**, *393*, 240.
46. Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tománek, D., Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* **2000**, *84* (20), 4613-4616.
47. Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M., Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **1996**, *381* (6584), 678-680.
48. Karousis, N.; Suarez-Martinez, I.; Ewels, C. P.; Tagmatarchis, N., Structure, Properties, Functionalization, and Applications of Carbon Nanohorns. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (8), 4850-4883.
49. Zhang, Z.; Han, S.; Wang, C.; Li, J.; Xu, G., Single-walled carbon nanohorns for energy applications. *Nanomaterials* **2015**, *5* (4), 1732-1755.

50. Chen, D.; Dougherty, C. A.; Zhu, K.; Hong, H., Theranostic applications of carbon nanomaterials in cancer: Focus on imaging and cargo delivery. *Journal of Controlled Release* **2015**, *210*, 230-245.
51. Zhang, M.; Yudasaka, M., Carbon nanohorns and their high potential in biological applications. In *Carbon Nanostructures*, 2016; pp 77-107.
52. Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K., Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters* **1999**, *309* (3), 165-170.
53. Avouris, P., Molecular Electronics with Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (12), 1026-1034.
54. Moniruzzaman, M.; Winey, K. I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5194-5205.
55. Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; van Schalkwijk, W., Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials* **2005**, *4*, 366.
56. Datta, M.; Malhotra, B. D., Prospects of Nanomaterials in Biosensors AU - Pandey, Pratibha. *Analytical Letters* **2008**, *41* (2), 159-209.
57. Martínez, M. T.; Tseng, Y.-C.; Ormategui, N.; Loinaz, I.; Eritja, R.; Bokor, J., Label-Free DNA Biosensors Based on Functionalized Carbon Nanotube Field Effect Transistors. *Nano Letters* **2009**, *9* (2), 530-536.
58. Martínez, M. T.; Tseng, Y.-C.; Salvador, J. P.; Marco, M. P.; Ormategui, N.; Loinaz, I.; Bokor, J., Electronic Anabolic Steroid Recognition with Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1473-1480.
59. Martin, C. R.; Kohli, P., The emerging field of nanotube biotechnology. *Nature Reviews Drug Discovery* **2003**, *2*, 29.
60. Sundaram, R. M.; Windle, A. H., Effect of Carbon Precursors on the Structure and Properties of Continuously Spun Carbon Nanotube Fibers. *Science of Advanced Materials* **2015**, *7* (4), 643-653.
61. Hoecker, C.; Smail, F.; Pick, M.; Boies, A., The influence of carbon source and catalyst nanoparticles on CVD synthesis of CNT aerogel. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *314*, 388-395.
62. Liao, Y.; Hussain, A.; Laiho, P.; Zhang, Q.; Tian, Y.; Wei, N.; Ding, E. X.; Khan, S. A.; Nguyen, N. N.; Ahmad, S.; Kauppinen, E. I., Tuning Geometry of SWCNTs by CO₂ in

Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films. *Advanced Materials Interfaces* **2018**, 5 (23).

63. Sundaram, R. M.; Koziol, K. K. K.; Windle, A. H., Continuous Direct Spinning of Fibers of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Chirality. *Advanced Materials* **2011**, 23 (43), 5064-5068.

64. Muataz, A. A.; Ahmadun, F.; Guan, C.; Mahdi, E.; Rinaldi, A., Effect of reaction temperature on the production of carbon nanotubes. *Nano* **2006**, 1 (3), 251-257.

65. Khavarian, M.; Chai, S. P.; Tan, S. H.; Mohamed, A. R., Effects of Growth Parameters on the Morphology of Aligned Carbon Nanotubes Synthesized by Floating Catalyst and the Growth Model. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **2013**, 21 (9), 765-777.

66. He, M.; Fedotov, P. V.; Chernov, A.; Obratsova, E. D.; Jiang, H.; Wei, N.; Cui, H.; Sainio, J.; Zhang, W.; Jin, H.; Karppinen, M.; Kauppinen, E. I.; Loiseau, A., Chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on Fe-based catalysts using CO as carbon source. *Carbon* **2016**, 108, 521-528.

67. Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M., Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **1992**, 358, 220.

68. Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **1997**, 388 (6644), 756-758.

69. Colomer, J. F.; Piedigrosso, P.; Willems, I.; Journet, C.; Bernier, P.; Van Tendeloo, G.; Fonseca, A.; B.Nagy, J., Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, 94 (24), 3753-3758.

70. Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomanek, D.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99 (27), 10694-10697.

71. Maser, W. K.; Muñoz, E.; Benito, A. M.; Martínez, M. T.; De La Fuente, G. F.; Maniette, Y.; Anglaret, E.; Sauvajol, J. L., Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. *Chemical Physics Letters* **1998**, 292 (4-6), 587-593.

72. Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N., Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science* **1998**, 282 (5391), 1105-1107.

73. Bachilo, S. M.; Balzano, L.; Herrera, J. E.; Pompeo, F.; Resasco, D. E.; Weisman, R. B., Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (37), 11186-11187.
74. Andrews, R.; Jacques, D.; Rao, A. M.; Derbyshire, F.; Qian, D.; Fan, X.; Dickey, E. C.; Chen, J., Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chemical Physics Letters* **1999**, *303* (5-6), 467-474.
75. Baker, R. T. K., CATALYTIC GROWTH OF CARBON FILAMENTS. *Carbon* **1989**, *27* (3), 315-323.
76. Geng, H.-Z.; Lee, Y. H., Transparent Conducting Films by Using Carbon Nanotubes. In *Nanoscale Phenomena: Basic Science to Device Applications*, Tang, Z.; Sheng, P., Eds. Springer New York: New York, NY, 2008; pp 15-28.
77. Bronikowski, M. J.; Willis, P. A.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E., Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2001**, *19* (4), 1800-1805.
78. Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (11), 3823-3824.
79. Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; McLean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G., DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Materials* **2003**, *2*, 338.
80. Tagmatarchis, N.; Prato, M., Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (4), 437-439.
81. Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., Organic Functionalization of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (5), 760-761.
82. Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C., Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **1998**, *282* (5386), 95-98.
83. Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y.-S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Fullerene Pipes. *Science* **1998**, *280* (5367), 1253-1256.
84. Hiura, H.; Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K., Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. *Advanced Materials* **1995**, *7* (3), 275-276.

85. Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H., Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* **1993**, 362 (6420), 522-525.
86. Zheng, M.; Jagota, A.; Strano, M. S.; Santos, A. P.; Barone, P.; Chou, S. G.; Diner, B. A.; Dresselhaus, M. S.; Mclean, R. S.; Onoa, G. B.; Samsonidze, G. G.; Semke, E. D.; Usrey, M.; Walls, D. J., Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. *Science* **2003**, 302 (5650), 1545-1548.
87. Chen, Z.; Du, X.; Du, M.-H.; Rancken, C. D.; Cheng, H.-P.; Rinzler, A. G., Bulk Separative Enrichment in Metallic or Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2003**, 3 (9), 1245-1249.
88. Krupke, R.; Hennrich, F.; Löhneysen, H. v.; Kappes, M. M., Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, 301 (5631), 344-347.
89. Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H., Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nature Communications* **2011**, 2, 309.
90. Takeshi, T.; Yasuko, U.; Daisuke, N.; Hiromichi, K., Continuous Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel. *Applied Physics Express* **2009**, 2 (12), 125002.
91. Moshhammer, K.; Hennrich, F.; Kappes, M. M., Selective suspension in aqueous sodium dodecyl sulfate according to electronic structure type allows simple separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Research* **2009**, 2 (8), 599-606.
92. Liu, H.; Tanaka, T.; Kataura, H., Optical Isomer Separation of Single-Chirality Carbon Nanotubes Using Gel Column Chromatography. *Nano Letters* **2014**, 14 (11), 6237-6243.
93. Yomogida, Y.; Tanaka, T.; Zhang, M.; Yudasaka, M.; Wei, X.; Kataura, H., Industrial-scale separation of high-purity single-chirality single-wall carbon nanotubes for biological imaging. *Nature Communications* **2016**, 7, 12056.
94. Wei, X.; Tanaka, T.; Yomogida, Y.; Sato, N.; Saito, R.; Kataura, H., Experimental determination of excitonic band structures of single-walled carbon nanotubes using circular dichroism spectra. *Nature Communications* **2016**, 7, 12899.
95. Chen, Z.; Thiel, W.; Hirsch, A., Reactivity of the Convex and Concave Surfaces of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) towards Addition Reactions: Dependence on the Carbon-Atom Pyramidalization. *ChemPhysChem* **2003**, 4 (1), 93-97.

96. Bahr, J. L.; Tour, J. M., Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (7), 1952-1958.
97. S., B.; T., H.-B.; S., W. S., Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* **2005**, *17* (1), 17-29.
98. Singh, P.; Campidelli, S.; Giordani, S.; Bonifazi, D.; Bianco, A.; Prato, M., Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (8), 2214-2230.
99. Xiaohui, P.; S., W. S., Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces. *Advanced Materials* **2009**, *21* (6), 625-642.
100. Andreas, H., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (11), 1853-1859.
101. Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M., Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (3), 1105-1136.
102. Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R., Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (11), 4744-4822.
103. Coleman, K. S.; Bailey, S. R.; Fogden, S.; Green, M. L. H., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8722-8723.
104. Hirsch, A., Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition* **2002**, *41* (11), 1853-1859.
105. González-Domínguez, J. M.; Santidrián, A.; Criado, A.; Hadad, C.; Kalbáč, M.; Ros, T. D., Multipurpose Nature of Rapid Covalent Functionalization on Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (51), 18631-18641.
106. Santidrián, A.; González-Domínguez, J. M.; Diez-Cabanes, V.; Hernández-Ferrer, J.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Anson-Casaos, A.; Cornil, J.; Da Ros, T.; Kalbáč, M., A tool box to ascertain the nature of doping and photoresponse in single-walled carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**.
107. Hirsch, A.; Vostrowsky, O., Functionalization of carbon nanotubes. In *Topics in Current Chemistry*, 2005; Vol. 245, pp 193-237.
108. Dyke, C. A.; Tour, J. M., Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (51), 11151-11159.

109. Muñoz, E.; Dalton, A. B.; Collins, S.; Kozlov, M.; Razal, J.; Coleman, J. N.; Kim, B. G.; Ebron, V. H.; Selvidge, M.; Ferraris, J. P.; Baughman, R. H., Multifunctional Carbon Nanotube Composite Fibers. *Advanced Engineering Materials* **2004**, 6 (10), 801-804.
110. Dalton, A. B.; Collins, S.; Muñoz, E.; Razal, J. M.; Ebron, V. H.; Ferraris, J. P.; Coleman, J. N.; Kim, B. G.; Baughman, R. H., Super-tough carbon-nanotube fibres. *Nature* **2003**, 423, 703.
111. Salvetat, J.-P.; Bonard, J.-M.; Thomson, N. H.; Kulik, A. J.; Forró, L.; Benoit, W.; Zuppiroli, L., Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A* **1999**, 69 (3), 255-260.
112. Dai, H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35 (12), 1035-1044.
113. Azamian, B. R.; Coleman, K. S.; Davis, J. J.; Hanson, N.; Green, M. L. H., Directly observed covalent coupling of quantum dots to single-wall carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2002**, (4), 366-367.
114. Chattopadhyay, D.; Lastella, S.; Kim, S.; Papadimitrakopoulos, F., Length Separation of Zwitterion-Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes by GPC. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (5), 728-729.
115. Ravindran, S.; Chaudhary, S.; Colburn, B.; Ozkan, M.; Ozkan, C. S., Covalent Coupling of Quantum Dots to Multiwalled Carbon Nanotubes for Electronic Device Applications. *Nano Letters* **2003**, 3 (4), 447-453.
116. Kierkowicz, M.; Pach, E.; Santidrián, A.; Sandoval, S.; Gonçalves, G.; Tobías-Rossell, E.; Kalbáč, M.; Ballesteros, B.; Tobias, G., Comparative study of shortening and cutting strategies of single-walled and multi-walled carbon nanotubes assessed by scanning electron microscopy. *Carbon* **2018**, 139, 922-932.
117. Martí, x; nez, M. T.; Callejas, M. A.; Benito, A. M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Ansón, A.; Schreiber, J.; Gordon, C.; Marhic, C.; Chauvet, O.; Fierro, J. L. G.; Maser, W. K., Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation. *Carbon* **2003**, 41 (12), 2247-2256.
118. Shaffer, M. S. P.; Fan, X.; Windle, A. H., Dispersion and packing of carbon nanotubes. *Carbon* **1998**, 36 (11), 1603-1612.
119. Ago, H.; Kugler, T.; Cacialli, F.; Salaneck, W. R.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; Friend, R. H., Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 (38), 8116-8121.

120. Gonçalves, A. G.; Figueiredo, J. L.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R., Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts. *Carbon* **2010**, *48* (15), 4369-4381.
121. Schmidt, G.; Gallon, S.; Esnouf, S.; Jean-PhilippeBourgoin; Chenevier, P., Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (9), 2101-2110.
122. Salice, P.; Fabris, E.; Sartorio, C.; Fenaroli, D.; Figà, V.; Casaletto, M. P.; Cataldo, S.; Pignataro, B.; Menna, E., An insight into the functionalisation of carbon nanotubes by diazonium chemistry: Towards a controlled decoration. *Carbon* **2014**, *74*, 73-82.
123. Szleifer, I.; Yerushalmi-Rozen, R., Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer* **2005**, *46* (19), 7803-7818.
124. Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Schmidt, J.; Talmon, Y., Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. *Nano Letters* **2003**, *3* (10), 1379-1382.
125. Vaisman, L.; Wagner, H. D.; Marom, G., The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *128-130*, 37-46.
126. O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E., Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2002**, *297* (5581), 593-596.
127. Malvern, I., Zetasizer nano series - user manual. *Malvern Instruments* **2008**.
128. Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G., High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters* **2003**, *3* (2), 269-273.
129. Duesberg, G. S.; Muster, J.; Krstic, V.; Burghard, M.; Roth, S., Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **1998**, *67* (1), 117-119.
130. Blanch, A. J.; Quinton, J. S.; Shapter, J. G., The role of sodium dodecyl sulfate concentration in the separation of carbon nanotubes using gel chromatography. *Carbon* **2013**, *60*, 471-480.
131. Vo, M.; Papavassiliou, D., Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption on the Behavior of Water inside Single Walled Carbon Nanotubes with Dissipative Particle Dynamics Simulation. *Molecules* **2016**, *21* (4), 500.

132. Tummala, N. R.; Striolo, A., SDS Surfactants on Carbon Nanotubes: Aggregate Morphology. *ACS Nano* **2009**, *3* (3), 595-602.
133. Coleman, J. N.; Blau, W. J.; Dalton, A. B.; Muñoz, E.; Collins, S.; Kim, B. G.; Razal, J.; Selvidge, M.; Vieiro, G.; Baughman, R. H., Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives. *Applied Physics Letters* **2003**, *82* (11), 1682-1684.
134. Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E., Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* **2003**, *301* (5639), 1519-1522.
135. Strano, M. S.; Moore, V. C.; Miller, M. K.; Allen, M. J.; Haroz, E. H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E., The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2003**, *3* (1-2), 81-86.
136. Artyukhov, V. I.; Penev, E. S.; Yakobson, B. I., Why nanotubes grow chiral. *Nature Communications* **2014**, *5*, 4892.
137. Hu, H.; Yu, A.; Kim, E.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C., Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (23), 11520-11524.
138. Yu, A.; Su, C.-C. L.; Roes, I.; Fan, B.; Haddon, R. C., Gram-Scale Preparation of Surfactant-Free, Carboxylic Acid Groups Functionalized, Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution. *Langmuir* **2010**, *26* (2), 1221-1225.
139. Anson-Casaos, A.; Gonzalez-Dominguez, J. M.; Lafragueta, I.; Carrodegua, J. A.; Martinez, M. T., Optical absorption response of chemically modified single-walled carbon nanotubes upon ultracentrifugation in various dispersants. *Carbon* **2014**, *66*, 105-118.
140. Ansón-Casaos, A.; González-Domínguez, J. M.; Lafragüeta, I.; Carrodegua, J. A.; Martínez, M. T., Optical absorption response of chemically modified single-walled carbon nanotubes upon ultracentrifugation in various dispersants. *Carbon* **2014**, *66*, 105-118.
141. Ansón-Casaos, A.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T., Separation of single-walled carbon nanotubes from graphite by centrifugation in a surfactant or in polymer solutions. *Carbon* **2010**, *48* (10), 2917-2924.
142. Li, P.; Kumar, A.; Ma, J.; Kuang, Y.; Luo, L.; Sun, X., Density gradient ultracentrifugation for colloidal nanostructures separation and investigation. *Science Bulletin* **2018**, *63* (10), 645-662.

143. Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C., Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (12), 1105-1113.
144. Banerjee, S.; Kahn, M. G. C.; Wong, S. S., Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionalization. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9* (9), 1898-1908.
145. Yang, F.; Wang, X.; Zhang, D.; Yang, J.; Luo, D.; Xu, Z.; Wei, J.; Wang, J.-Q.; Xu, Z.; Peng, F.; Li, X.; Li, R.; Li, Y.; Li, M.; Bai, X.; Ding, F.; Li, Y., Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts. *Nature* **2014**, *510*, 522.
146. Sanchez-Valencia, J. R.; Dienel, T.; Gröning, O.; Shorubalko, I.; Mueller, A.; Jansen, M.; Amsharov, K.; Ruffieux, P.; Fasel, R., Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes. *Nature* **2014**, *512*, 61.
147. Zhai, S.; Jiang, W.; Wei, L.; Karahan, H. E.; Yuan, Y.; Ng, A. K.; Chen, Y., All-carbon solid-state yarn supercapacitors from activated carbon and carbon fibers for smart textiles. *Materials Horizons* **2015**, *2* (6), 598-605.
148. Liu, B.; Liu, J.; Li, H.-B.; Bhola, R.; Jackson, E. A.; Scott, L. T.; Page, A.; Irle, S.; Morokuma, K.; Zhou, C., Nearly Exclusive Growth of Small Diameter Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes from Organic Chemistry Synthetic End-Cap Molecules. *Nano Letters* **2015**, *15* (1), 586-595.
149. Liu, B.; Liu, J.; Tu, X.; Zhang, J.; Zheng, M.; Zhou, C., Chirality-Dependent Vapor-Phase Epitaxial Growth and Termination of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2013**, *13* (9), 4416-4421.
150. Li, J.; Liu, K.; Liang, S.; Zhou, W.; Pierce, M.; Wang, F.; Peng, L.; Liu, J., Growth of High-Density-Aligned and Semiconducting-Enriched Single-Walled Carbon Nanotubes: Decoupling the Conflict between Density and Selectivity. *ACS Nano* **2014**, *8* (1), 554-562.
151. Jin, H.; Zhou, L.; Mak, C. L.; Huang, H.; Tang, W. M.; Chan, H. L. W., High-performance fiber-shaped supercapacitors using carbon fiber thread (CFT)@polyaniline and functionalized CFT electrodes for wearable/stretchable electronics. *Nano Energy* **2015**, *11*, 662-670.
152. Kang, L.; Hu, Y.; Liu, L.; Wu, J.; Zhang, S.; Zhao, Q.; Ding, F.; Li, Q.; Zhang, J., Growth of Close-Packed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Arrays Using Oxygen-Deficient TiO₂ Nanoparticles as Catalysts. *Nano Letters* **2015**, *15* (1), 403-409.
153. Zhang, S.; Hu, Y.; Wu, J.; Liu, D.; Kang, L.; Zhao, Q.; Zhang, J., Selective Scission of C–O and C–C Bonds in Ethanol Using Bimetal Catalysts for the Preferential Growth of

Semiconducting SWNT Arrays. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (3), 1012-1015.

154. Zhang, S.; Tong, L.; Hu, Y.; Kang, L.; Zhang, J., Diameter-Specific Growth of Semiconducting SWNT Arrays Using Uniform Mo₂C Solid Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (28), 8904-8907.

155. Li, J.; Ke, C.-T.; Liu, K.; Li, P.; Liang, S.; Finkelstein, G.; Wang, F.; Liu, J., Importance of Diameter Control on Selective Synthesis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, 8 (8), 8564-8572.

156. Chen, Y.; Zhang, Y.; Hu, Y.; Kang, L.; Zhang, S.; Xie, H.; Liu, D.; Zhao, Q.; Li, Q.; Zhang, J., State of the Art of Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis on Surfaces. *Advanced Materials* **2014**, 26 (34), 5898-5922.

157. Flavel, B. S.; Moore, K. E.; Pfohl, M.; Kappes, M. M.; Hennrich, F., Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Gel Permeation Chromatography System. *ACS Nano* **2014**, 8 (2), 1817-1826.

158. Tulevski, G. S.; Franklin, A. D.; Afzali, A., High Purity Isolation and Quantification of Semiconducting Carbon Nanotubes via Column Chromatography. *ACS Nano* **2013**, 7 (4), 2971-2976.

159. Khripin, C. Y.; Fagan, J. A.; Zheng, M., Spontaneous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (18), 6822-6825.

160. Subbaiyan, N. K.; Cambré, S.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Hároz, E. H.; Doorn, S. K.; Duque, J. G., Role of Surfactants and Salt in Aqueous Two-Phase Separation of Carbon Nanotubes toward Simple Chirality Isolation. *ACS Nano* **2014**, 8 (2), 1619-1628.

161. Fagan, J. A.; Hároz, E. H.; Ihly, R.; Gui, H.; Blackburn, J. L.; Simpson, J. R.; Lam, S.; Hight Walker, A. R.; Doorn, S. K.; Zheng, M., Isolation of >1 nm Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species Using Aqueous Two-Phase Extraction. *ACS Nano* **2015**, 9 (5), 5377-5390.

162. Arnold, M. S.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C., Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients. *Nano Letters* **2005**, 5 (4), 713-718.

163. Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Weisman, R. B., Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nature Nanotechnology* **2010**, 5 (6), 443-450.

164. Duesberg, G. S.; Blau, W.; Byrne, H. J.; Muster, J.; Burghard, M.; Roth, S., Chromatography of carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, 103 (1), 2484-2485.

165. Duesberg, G. S., Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography. *Chemical Communications* **1998**, (3), 435-436.
166. Dyke, C. A.; Stewart, M. P.; Tour, J. M., Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation Wavelength Affect Data Interpretation. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (12), 4497-4509.
167. Takeshi, T.; Hehua, J.; Yasumitsu, M.; Shunjiro, F.; Daisuke, N.; Hiromichi, K., Mass separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes using agarose gel. *physica status solidi (b)* **2009**, 246 (11-12), 2490-2493.
168. Tvrđy, K.; Jain, R. M.; Han, R.; Hilmer, A. J.; McNicholas, T. P.; Strano, M. S., A Kinetic Model for the Deterministic Prediction of Gel-Based Single-Chirality Single-Walled Carbon Nanotube Separation. *ACS Nano* **2013**, 7 (2), 1779-1789.
169. Flavel, B. S.; Kappes, M. M.; Krupke, R.; Hennrich, F., Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes by 1-Dodecanol-Mediated Size-Exclusion Chromatography. *ACS Nano* **2013**, 7 (4), 3557-3564.
170. Moore, K. E.; Pfohl, M.; Hennrich, F.; Chakradhanula, V. S. K.; Kuebel, C.; Kappes, M. M.; Shapter, J. G.; Krupke, R.; Flavel, B. S., Separation of Double-Walled Carbon Nanotubes by Size Exclusion Column Chromatography. *ACS Nano* **2014**, 8 (7), 6756-6764.
171. Franklin, A. D., The road to carbon nanotube transistors. *Nature* **2013**, 498, 443.
172. Shulaker, M. M.; Hills, G.; Patil, N.; Wei, H.; Chen, H.-Y.; Wong, H. S. P.; Mitra, S., Carbon nanotube computer. *Nature* **2013**, 501, 526.
173. Tulevski, G. S.; Franklin, A. D.; Frank, D.; Lobež, J. M.; Cao, Q.; Park, H.; Afzali, A.; Han, S.-J.; Hannon, J. B.; Haensch, W., Toward High-Performance Digital Logic Technology with Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, 8 (9), 8730-8745.
174. Chen, Z.; Philip Wong, H. S.; Mitra, S.; Bol, A.; Peng, L.; Hills, G.; Thissen, N., Carbon nanotubes for high-performance logic. *MRS Bulletin* **2014**, 39 (8), 719-726.
175. Tune, D. D.; Shapter, J. G., The potential sunlight harvesting efficiency of carbon nanotube solar cells. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (9), 2572-2577.
176. Gong, M.; Shastry, T. A.; Xie, Y.; Bernardi, M.; Jasion, D.; Luck, K. A.; Marks, T. J.; Grossman, J. C.; Ren, S.; Hersam, M. C., Polychiral Semiconducting Carbon Nanotube–Fullerene Solar Cells. *Nano Letters* **2014**, 14 (9), 5308-5314.
177. Antaris, A. L.; Robinson, J. T.; Yaghi, O. K.; Hong, G.; Diao, S.; Luong, R.; Dai, H., Ultra-Low Doses of Chirality Sorted (6,5) Carbon Nanotubes for Simultaneous Tumor Imaging and Photothermal Therapy. *ACS Nano* **2013**, 7 (4), 3644-3652.

178. Saito, N.; Haniu, H.; Usui, Y.; Aoki, K.; Hara, K.; Takanashi, S.; Shimizu, M.; Narita, N.; Okamoto, M.; Kobayashi, S.; Nomura, H.; Kato, H.; Nishimura, N.; Taruta, S.; Endo, M., Safe Clinical Use of Carbon Nanotubes as Innovative Biomaterials. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (11), 6040-6079.
179. Gong, K.; Chakrabarti, S.; Dai, L., Electrochemistry at carbon nanotube electrodes: Is the nanotube tip more active than the sidewall? *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, *47* (29), 5446-5450.
180. Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H., Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* **2003**, *424*, 654.
181. Dürkop, T.; Getty, S. A.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S., Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2004**, *4* (1), 35-39.
182. Zhou, X.; Park, J.-Y.; Huang, S.; Liu, J.; McEuen, P. L., Band Structure, Phonon Scattering, and the Performance Limit of Single-Walled Carbon Nanotube Transistors. *Physical Review Letters* **2005**, *95* (14), 146805.
183. Langer, L.; Stockman, L.; Heremans, J. P.; Bayot, V.; Olk, C. H.; Van Haesendonck, C.; Bruynseraede, Y.; Issi, J. P., Electrical resistance of a carbon nanotube bundle. *Journal of Materials Research* **1994**, *9* (4), 927-932.
184. Liu, C. M.; Cao, H. B.; Li, Y. P.; Xu, H. B.; Zhang, Y., The effect of electrolytic oxidation on the electrochemical properties of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2006**, *44* (14), 2919-2924.
185. Kang, S. J.; Kocabas, C.; Kim, H. S.; Cao, Q.; Meitl, M. A.; Khang, D. Y.; Rogers, J. A., Printed multilayer superstructures of aligned single-walled carbon nanotubes for electronic applications. *Nano Letters* **2007**, *7* (11), 3343-3348.
186. Jiao, L.; Fan, B.; Xian, X.; Wu, Z.; Zhang, J.; Liu, Z., Creation of nanostructures with poly(methyl methacrylate)-mediated nanotransfer printing. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (38), 12612-12613.
187. Ishikawa, F. N.; Chang, H. K.; Ryu, K.; Chen, P. C.; Badmaev, A.; De Arco, L. G.; Shen, G.; Zhou, C., Transparent electronics based on transfer printed aligned carbon nanotubes on rigid and flexible substrates. *ACS Nano* **2009**, *3* (1), 73-79.
188. Hu, L.; Hecht, D. S.; Grüner, G., Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (10), 5790-5844.
189. Uchikoga, S., Low-Temperature Polycrystalline Silicon Thin-Film Transist or Technologies for System-on-Glass Displays. *MRS Bulletin* **2002**, *27* (11), 881-886.

190. Snell, A. J.; Mackenzie, K. D.; Spear, W. E.; LeComber, P. G.; Hughes, A. J., Application of amorphous silicon field effect transistors in addressable liquid crystal display panels. *Applied physics* **1981**, 24 (4), 357-362.
191. Sekitani, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Someya, T., Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nature Materials* **2010**, 9 (12), 1015-1022.
192. Gelinck, G. H.; Huitema, H. E. A.; Veenendaal, E. V.; Cantatore, E.; Schrijnemakers, L.; Van Der Putten, J. B. P. H.; Geuns, T. C. T.; Beenhakkers, M.; Giesbers, J. B.; Huisman, B. H.; Meijer, E. J.; Benito, E. M.; Touwslager, F. J.; Marsman, A. W.; Van Rens, B. J. E.; De Leeuw, D. M., Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature Materials* **2004**, 3 (2), 106-110.
193. Forrest, S. R., The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* **2004**, 428 (6986), 911-918.
194. Dimitrakopoulos, C. D.; Mascaró, D. J., Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, 45 (1), 11-27.
195. Baughman, R. H.; Cui, C.; Zakhidov, A. A.; Iqbal, Z.; Barisci, J. N.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Mazzoldi, A.; De Rossi, D.; Rinzler, A. G.; Jaschinski, O.; Roth, S.; Kertesz, M., Carbon Nanotube Actuators. *Science* **1999**, 284 (5418), 1340-1344.
196. An, K. H.; Kim, W. S.; Park, Y. S.; Choi, Y. C.; Lee, S. M.; Chung, D. C.; Bae, D. J.; Lim, S. C.; Lee, Y. H., Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Materials* **2001**, 13 (7), 497-500.
197. Snow, E. S.; Novak, J. P.; Campbell, P. M.; Park, D., Random networks of carbon nanotubes as an electronic material. *Applied Physics Letters* **2003**, 82 (13), 2145-2147.
198. Snow, E. S.; Campbell, P. M.; Ancona, M. G.; Novak, J. P., High-mobility carbon-nanotube thin-film transistors on a polymeric substrate. *Applied Physics Letters* **2005**, 86 (3), 1-3.
199. Bradley, K.; Gabriel, J.-C. P.; Grüner, G., Flexible Nanotube Electronics. *Nano Letters* **2003**, 3 (10), 1353-1355.
200. Cao, Z.; Wei, B., A perspective: carbon nanotube macro-films for energy storage. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (11), 3183-3201.
201. Ko, W.-Y.; Lin, K.-J., Highly Conductive, Transparent Flexible Films Based on Metal Nanoparticle-Carbon Nanotube Composites. *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 16.
202. Wu, Y.; Lin, X.; Zhang, M., Carbon Nanotubes for Thin Film Transistor: Fabrication, Properties, and Applications. *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 16.

203. Nasibulin, A. G.; Kaskela, A.; Mustonen, K.; Anisimov, A. S.; Ruiz, V.; Kivistö, S.; Rackauskas, S.; Timmermans, M. Y.; Pudas, M.; Aitchison, B.; Kauppinen, M.; Brown, D. P.; Okhotnikov, O. G.; Kauppinen, E. I., Multifunctional Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotube Films. *ACS Nano* **2011**, 5 (4), 3214-3221.
204. Ibañez, D.; Garoz-Ruiz, J.; Plana, D.; Heras, A.; Fermín, D. J.; Colina, A., Spectroelectrochemistry at free-standing carbon nanotubes electrodes. *Electrochimica Acta* **2016**, 217, 262-268.
205. Cheng, H. M.; Li, F.; Sun, X.; Brown, S. D. M.; Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chemical Physics Letters* **1998**, 289 (5), 602-610.
206. Liao, Y. P.; Jiang, H.; Wei, N.; Laiho, P.; Zhang, Q.; Khan, S. A.; Kauppinen, E. I., Direct Synthesis of Colorful Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140 (31), 9797-9800.
207. Jiang, K.; Li, Q.; Fan, S., Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature* **2002**, 419, 801.
208. Iakovlev, V. Y.; Sklyueva, Y. A.; Fedorov, F. S.; Rupasov, D. P.; Kondrashov, V. A.; Grebenko, A. K.; Mikheev, K. G.; Gilmudinov, F. Z.; Anisimov, A. S.; Mikheev, G. M.; Nasibulin, A. G., Improvement of optoelectronic properties of single-walled carbon nanotube films by laser treatment. *Diamond and Related Materials* **2018**, 88, 144-150.
209. Santidrián, A.; Sanahuja, O.; Villacampa, B.; Diez, J. L.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Muñoz, E.; Ansón-Casaos, A., Chemical Postdeposition Treatments To Improve the Adhesion of Carbon Nanotube Films on Plastic Substrates. *ACS Omega* **2019**, 4 (2), 2804-2811.
210. Santidrian, A.; Gonzalez-Dominguez, J. M.; Diez-Cabanes, V.; Hernández Ferrer, J.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Ansón, A.; Cornil, J.; Da Ros, T.; Kalbac, M., A tool box to ascertain the nature of doping and photoresponse in single-walled carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**.

2. FUNCIONALIZACIÓN DE SWCNT CON GRUPOS OXIGENADOS: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES COLOIDALES Y ELECTRÓNICAS

2.1. Resumen

En este capítulo se estudia la oxidación de SWCNT tanto en fase líquida con ácido nítrico, como en fase gas con temperaturas moderadamente altas y en aire para modificar sus propiedades coloidales y electrónicas. Además de modificar mediante funcionalización oxidativa el material de SWCNT en polvo, se prepararon dispersiones (tintas) y películas de SWCNT oxidados y todos los materiales (polvos, tintas y películas de SWCNT) se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas (absorbancia, XPS y espectroscopía Raman), medidas coloidales (potencial zeta y radio hidrodinámico) y microscopía TEM y SEM. Se encontró que la oxidación en fase gas conduce a rendimientos más altos, SWCNT menos defectuosos y contenido de oxígeno con grupos hidroxilo predominantes, mientras que el tratamiento con ácido nítrico en fase líquida conduce a dispersiones más estables, películas de SWCNT con niveles más altos de transferencia de carga y mayor contenido de grupos funcionales carbonilo y carboxilo que de hidroxilo.

2.2. Introducción

Tradicionalmente, los procesos de oxidación de SWCNT se realizan en los SWCNT para diferentes propósitos: aumento de la estabilidad de las dispersiones de SWCNT en disolventes polares,¹ apertura de los SWCNT o creación de defectos en la red sp^2 ,² acortamiento de los SWCNT,³ purificación,⁴ modificación de las paredes externas de los SWCNT para obtener SWCNT funcionalizados,⁵ modulación de los niveles de dopado en la estructura electrónica de los SWCNT,⁶ etc.

Entre los métodos más comunes de oxidación de nanomateriales de carbono cabría citar la oxidación con aire a temperaturas moderadamente altas (tratamiento físico en fase gas) y la oxidación en fase líquida por reflujo en ácidos oxidantes (tratamiento químico).⁷ Existen además otros protocolos eficaces, como la oxidación asistida por microondas.⁸

Debido a la introducción de impurezas catalíticas durante la producción de SWCNT y a la formación de impurezas carbonosas durante los tratamientos de oxidación,⁹ en este capítulo se aplica UCF para obtener tintas de SWCNT oxidados de alta pureza con propiedades coloidales definidas estudiadas por dispersión de luz dinámica (DLS, de las siglas en inglés *dynamic light scattering*). Posteriormente, con estas tintas, se

prepararon películas con propiedades optoelectrónicas específicas. Se utiliza la oxidación como un método para modular las propiedades de los SWCNT ya que la mayoría de los procedimientos de funcionalización química son sensibles a las propiedades electrónicas de los SWCNT y pueden conllevar cambios significativos en su estructura electrónica.¹⁰

La oxidación de SWCNT da lugar a la generación de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo en la superficie de los SWCNT.¹¹ La contribución de cada uno de estos grupos a la estructura química de las paredes de los SWCNT es estudiada aquí por XPS y la modificación de las propiedades en la estructura electrónica de los SWCNT se estudia por espectroscopía Raman.¹² En particular, los cambios en la banda G permiten estudiar el dopado en las muestras de SWCNT como resultado de los procesos de oxidación. Paralelamente se estudia la morfología de la superficie con técnicas de microscopía electrónica.

En este trabajo se estudió y se observó que cada protocolo oxidativo proporciona diferentes contenidos en impurezas, estabilidad coloidal, grupos funcionales, defectos estructurales, nivel de dopado y, por lo tanto, propiedades optoelectrónicas distintas. En resumen, se realiza una investigación comparativa sobre estrategias comúnmente empleadas para preparar muestras de SWCNT oxidados.

2.3. Experimental

2.3.1. Materiales

Los SWCNT HiPco (diámetro 0,8-1,2 nm, longitud promedio 1 μm , masa residual TGA < 35% en forma de Fe_2O_3) fueron comprados a Nanointegris (Boisbriand, Canada). El dodecilsulfato de sodio (SDS, $\geq 98.5\%$) y el ácido nítrico (HNO_3 70 %) se adquirieron a Sigma-Aldrich.

2.3.2. Tratamientos de oxidación

Se preparó una serie de SWCNT modificados por oxidación térmica en aire a diferentes temperaturas (T^a) y tiempos (t) de oxidación (serie SWCNT-A). Por otro lado, otra serie de muestras de SWCNT oxidadas se obtuvo mediante tratamiento ácido en HNO_3 a diferentes concentraciones a reflujo o con baño de ultrasonidos (serie SWCNT-N). La

nomenclatura para las muestras modificadas se resume en la Tabla 2.1., junto con una breve descripción de los protocolos de preparación.

Tabla 2.1. Nomenclatura y condiciones de preparación de los diferentes materiales en polvo de SWCNT.

		Tiempo (h)	Temperatura (°C)
OXIDACIÓN EN AIRE	SWCNT-A1	2	250
	SWCNT-A2	2	280
	SWCNT-A3	3	320
	SWCNT-A4	2	350
		Tiempo reflujo (h)	[HNO ₃] (M)
OXIDACIÓN EN ÁCIDO NÍTRICO	SWCNT-N1	2	1,5
	SWCNT-N2	2	3,0
	SWCNT-N3	2	10
		Tiempo ultrasonidos (h)	[HNO ₃] (M)
	SWCNT-N4	2	10

Oxidación por tratamiento térmico en aire

50 mg de SWCNT se colocaron en una estufa Carbolite 40028L durante el tiempo indicado a diferentes temperaturas (250, 280, 320 y 350 °C) en aire a presión atmosférica. Posteriormente, las muestras se dejaron enfriar durante 12 h y se pesaron.

Oxidación por tratamiento con ácido nítrico

50 mg de SWCNT y 50 mL de solución de HNO₃ a diferentes concentraciones (HNO₃ 1,5, 3,0, y 10 M) se colocaron en un matraz de fondo redondo y se llevaron hasta la temperatura de ebullición. Se siguió calentando durante 2 h con agitación magnética constante. Para preparar la muestra SWCNT-N4, 50 mg de SWCNT y 50 mL de solución de HNO₃ 10 M se colocaron en un matraz de fondo redondo y se sometieron a baño de ultrasonidos JPSELECTA 465W durante 2 h a temperatura ambiente. Las suspensiones resultantes se diluyeron con agua destilada, se filtraron a vacío sobre una membrana y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del filtrado fue neutro. Las muestras de SWCNT oxidadas producidas se secaron a 60 °C durante 12 h en una estufa y se pesaron.

2.3.3. Preparación de tintas y películas de SWCNT

Tanto los SWCNT de partida como los oxidados se dispersaron en medios acuosos con la ayuda de SDS. Los materiales de SWCNT en polvo se dispersaron en concentración de 0,5 mg·mL⁻¹ en SDS al 0,5 % en masa/vol mediante 1 h de tratamiento de

ultrasonidos con una punta Hielscher UP400S operando a 0,5 ciclos y 60 % de amplitud. Las muestras se mantuvieron en un baño de agua con hielo durante el proceso de ultrasonidos. Las tintas de SWCNT obtenidas se nombraron como los correspondientes materiales en polvo utilizados (ver Tabla 2.1) para su preparación.

A continuación, las dispersiones de SWCNT se purificaron mediante UCF a 120.000 g durante 1 h. De esta manera, los SWCNT se individualizan y además se purifican por la eliminación parcial de los agregados más grandes, el carbono amorfo y las impurezas que provienen de los catalizadores metálicos. El sobrenadante se decanta cuidadosamente y el sedimento se descarta. Las dispersiones de SWCNT obtenidas después de UCF se nombraron al igual que la Tabla 2.1. añadiendo –Ucf a la nomenclatura.

Posteriormente, las tintas SWCNT-Ucf se pintaron por aerosol sobre sustrato de vidrio usando una pistola Sagola Premium 475 (Vitoria, España). Se ajustaron los parámetros de la pistola, como presión del aire, flujo de líquido y distancia al sustrato, para fabricar películas uniformes. Los sustratos se mantuvieron a 50 °C durante el recubrimiento para facilitar la evaporación del agua. Para lavar el surfactante SDS, las películas SWCNT-Ucf, denominadas SWCNT-A-Ucf o SWCNT-N-Ucf según sea tratamiento en aire o con ácido respectivamente, se sumergieron en agua durante 4 h y posteriormente, se secaron durante 12 h a temperatura ambiente.

2.3.4. Técnicas de caracterización

Análisis termogravimétrico (TGA)

Cuando se lleva a cabo TGA en atmósfera oxidativa, puede tener lugar la combustión completa de la muestra, es decir, de las impurezas carbonosas, del carbono amorfo y también de los SWCNT. En este caso, podemos cuantificar el residuo que tenemos y atribuirlo a las impurezas metálicas catalíticas provenientes de la producción de los SWCNT.

La caracterización por TGA del material SWCNT HiPco de partida se llevó a cabo en una termobalanza Libra F1 de Netzsch en atmósfera de aire sintético (N_2/O_2) de 20 hasta 1100 °C con una velocidad de calentamiento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Se colocaron 10 mg del material en el recipiente de la muestra.

Espectroscopía de absorción

La espectroscopía de absorción se basa en el uso de radiación de la región infrarrojo cercano (NIR), visible (Vis) y ultravioleta (UV) del espectroelectromagnético, de manera que la radiación absorbida por los SWCNT en estas regiones del espectro provoca las transiciones electrónicas S_{11} , S_{22} y M_{11} (Figura 2.1.).

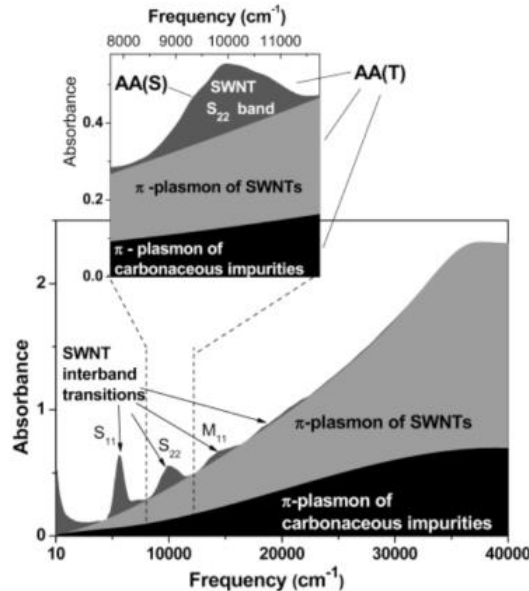


Figura 2.1. Esquema del espectro electrónico UV/Vis/NIR de los SWCNT producidos por arco eléctrico mostrando las tres bandas de absorción características: S_{11} , S_{22} , M_{11} .^{13, 14}

La espectroscopía de absorción ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de SWCNT. Tian y col. caracterizaron el diámetro medio y la distribución de diámetros de muestras de SWCNT obtenidas por distintos métodos de producción empleando un modelo matemático con los datos obtenidos mediante espectroscopía UV/Vis.¹⁵ Los SWCNT presentan las bandas características vHS que se agrupan en tres zonas de absorción principales en los espectros de absorción UV/Vis/NIR: transiciones S_{11} y S_{22} en SWCNT semiconductores y M_{11} en SWCNT metálicos.¹³

Goak y col.¹⁶ obtuvieron una nueva forma de evaluar la pureza de los SWCNT mediante UV/Vis a través de la integración de los picos de absorción que representan las transiciones electrónicas.^{13,14} Mediante la espectroscopía de absorción se ha estudiado el grado de dispersión de los SWCNT de tres formas distintas: a) medida de la absorbancia a una única longitud de onda, b) medida en un rango de longitudes de onda para aplicar relaciones absorbancia/resonancia y, c) medida del espectro completo.^{17, 18} A su vez, la espectroscopia de absorción ha servido para calcular el coeficiente de extinción, que es

diferente según los tipos de SWCNT y los cambios realizados en la estructura electrónica de los SWCNT para su dispersión (funcionalización, purificación, etc.).¹⁹

Las medidas de espectroscopía UV/Vis se realizaron utilizando un espectrómetro Shimadzu UV-2401PC con cubetas de cuarzo de longitud de recorrido de 1 cm.

Medidas coloidales

Como se ha indicado anteriormente, los SWCNT sólidos normalmente son dispersados en líquidos para permitir su procesado como tintas. Las propiedades coloidales como la estabilidad electrostática pueden ser cuantificadas por los valores de la medida de potencial zeta y del radio hidrodinámico.

Potencial zeta

El potencial zeta permite cuantificar la repulsión de carga electrostática. Frecuentemente, se utiliza para determinar la carga neta de agregados de un coloide y su medida aporta información detallada de las causas de la dispersión, agregación o floculación.²⁰ El valor del potencial zeta puede ser indirectamente medido por DLS en suspensiones diluidas.²¹

Otras formas de evaluar la estabilidad de una dispersión de SWCNT son la velocidad de sedimentación con estudios mediante centrífuga o con ensayos de sedimentación en los que se comprueba si precipita material sólido con el tiempo.

Radio hidrodinámico

Mediante DLS también se puede estimar las dimensiones de los agregados de SWCNT de las dispersiones acuosas.²² Cuando hay partículas en dispersión e incide un haz de luz sobre estas partículas, el haz es dispersado y su intensidad varía con el tiempo. DLS mide las fluctuaciones de intensidad a lo largo del tiempo, para determinar el coeficiente de difusión traslacional (D_t) y con ello, el diámetro hidrodinámico (D_H) utilizando la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_H = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_t} \quad \text{Ecuación 2.1.,}$$

siendo k la constante de Boltzmann, T la temperatura y η la viscosidad.

Con esta técnica, rápida y eficiente, se puede comparar el radio hidrodinámico de distintas muestras de dispersiones de SWCNT.²³

El potencial zeta y el radio hidrodinámico se midieron con un equipo Zetasizer (Malvern instruments) que usa la técnica DLS mediante electroforesis Doppler con láser.²⁴ El dispositivo mide la distribución del tamaño de partícula a través del enfoque DLS irradiando con un láser He-Ne a 633 nm. El valor del potencial zeta se calcula internamente a partir de la movilidad electroforética usando la ecuación de Henry. Las dispersiones se midieron diluyéndolas en agua desionizada. Las medidas se llevaron a cabo en cubetas de poliestireno desechables.

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La técnica XPS es una técnica de análisis superficial cualitativo y cuantitativo que permite determinar la composición elemental de una superficie. En XPS la muestra se irradia con un haz de rayos X y cuando un fotón del haz de rayos X se encuentra con un átomo pueden ocurrir varios casos: que lo atraviese sin interacción alguna, que el fotón sea dispersado por un electrón de un orbital atómico produciéndose una pérdida de energía, o bien, que el fotón interaccione con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo (fotoelectrones). Este último proceso es básico para la técnica XPS. El análisis de estos fotoelectrones permite determinar la energía de ionización, siendo característicos para cada átomo y orbital de los diferentes elementos químicos, así como su estado de oxidación, átomos enlazados y grupos orgánicos.²⁵⁻²⁸

La adquisición de espectros XPS se realizó en espectrómetro ESCA+ de OMICRON. El sistema dispone de una fuente de rayos X ánodo de Al (1486,7 eV) que funciona a 225 W (15 mA, 15 kV), analizador hemiesférico y detector con 7 canales.

Para estimar la abundancia superficial relativa de los diferentes tipos de contribuciones se analizaron las componentes de los picos usando funciones tipo Voigt (70 % Lorentziana y 30 % Gausiana) sin correcciones asimétricas, excepto la componente C sp² del espectro de alta resolución de C1s, que se modelizó con una función Lorentziana asimétrica.

Espectroscopía Raman

En espectroscopía Raman se estudia la luz dispersada respecto a la energía de la luz incidente sobre la muestra de SWCNT. Dado que la dispersión es un fenómeno débil se utilizan láseres como fuente de radiación. La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva relacionada con los modos vibracionales de los fonones y muy útil en el

análisis de las estructuras de materiales de carbono, ya que es muy sensible a los enlaces covalentes altamente simétricos con momento dipolar pequeño, como los enlaces C-C.^{29, 30}

La resonancia Raman se debe a que la energía del fotón excitado coincide con las transiciones electrónicas entre vHS de los SWCNTs.³¹ Gracias al diagrama de Kataura (Figura 1.6.) se puede saber cuáles son las energías de resonancia de los SWCNT de diámetros específicos con el efecto Raman resonante que tiene lugar cuando E_{ii} coincide con la energía del fotón incidente (E_{laser}).³²

Los espectros Raman de los SWCNT presentan varias señales características entre las cuales las más importantes pueden apreciarse en 3 regiones espectrales (Figura 2.2.). La primera, empezando por las frecuencias más bajas, son los modos radiales de respiración (RBM de las siglas en inglés *radial breathing modes*), entre 50 y 350 cm^{-1} donde todos los átomos del SWCNT vibran radialmente en fase (como “respirando”).³³
³² La frecuencia de estos modos es inversamente proporcional al diámetro de los SWCNT. La espectroscopía Raman se empezó a hacer realmente popular en la caracterización de SWCNT cuando se descubrió la dependencia del espectro de los SWCNT con la energía de excitación láser utilizada.³⁴

En segundo lugar, encontramos los modos tangenciales (banda G) centrados alrededor de 1590 cm^{-1} . La banda G está relacionada con el enlace C-C modo de estiramiento en el plano, que da lugar a un fonón óptico en el plano transversal (TO) y otro longitudinal (LO) y su posición es sensible a los procesos de transferencia de carga.³⁵ La forma de la línea de la banda G sirve para distinguir entre SWCNT metálicos y semiconductores.³⁶

³¹ Además, hay un modo de segundo orden que acopla electrones y fonones, la banda G' (también llamada banda 2D) centrada alrededor de 2650 cm^{-1} y dependiente de la frecuencia de excitación. Adicionalmente, para muestras de SWCNT que contienen defectos estructurales y/o carbono amorfo, aparece el modo D (banda D) entre 1300-1350 cm^{-1} dependiente también de la energía de excitación utilizada.³⁷

Los espectros Raman se adquirieron en condiciones ambientales utilizando un espectrómetro Raman LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon) con una energía de excitación láser de 1,58 eV (785 nm). Se realizaron mapas Raman de 400 puntos de datos con pasos laterales de 1 μm , tanto en las direcciones X como en Y, en áreas rectangulares.

Se utilizó para enfocar un objetivo de 50x con un punto láser de 1 μm . La potencia láser utilizada fue alrededor de 1 mW y la resolución espectral es de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

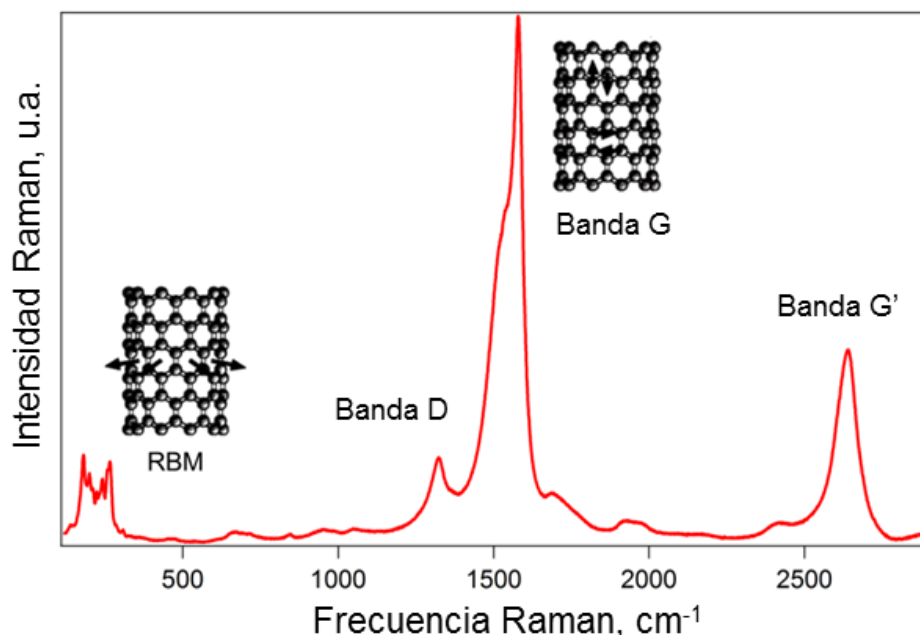


Figura 2.2. Espectro Raman de una muestra de SWCNT HiPco usando una fuente de excitación láser 532 nm (2.33 eV), mostrando los RBM, la banda D, los modos tangenciales banda G y la banda G'.³⁸

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización por TEM se usa en muestras de SWCNT para obtener una estimación de su estructura, longitud, diámetro, dispersión, funcionalización, observar impurezas, e incluso estudiar los defectos de los SWCNT.³⁹⁻⁴¹

Las imágenes TEM de los materiales de SWCNT en polvo fueron obtenidas con un equipo TECNAI T20 (FEI) y voltaje 200 kV. Para la obtención de imágenes HRTEM, las muestras se prepararon dispersando el material en etanol con ayuda de ultrasonidos durante 40 min y depositándolo después sobre una rejilla mediante goteo.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se usa en muestras de SWCNT para inspeccionar la morfología, la superficie para obtener una estimación de la longitud, así como la pureza.^{5, 42-45}

La caracterización estructural de las películas de SWCNT se llevó a cabo con un equipo de microscopio SEM (MERLIN, Carl Zeiss, Suiza) y voltaje 5 kV.

2.4. Resultados y discusión

2.4.1. SWCNT en polvo

Inicialmente, los SWCNT HiPco se sometieron a los procedimientos experimentales descritos en la Tabla 2.1. y se calculó el rendimiento de cada proceso (Figura 2.3.) como (Ecuación 2.2.):

$$Y(\%) = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{masa inicial}} * 100 \quad \text{Ecuación 2.2.}$$

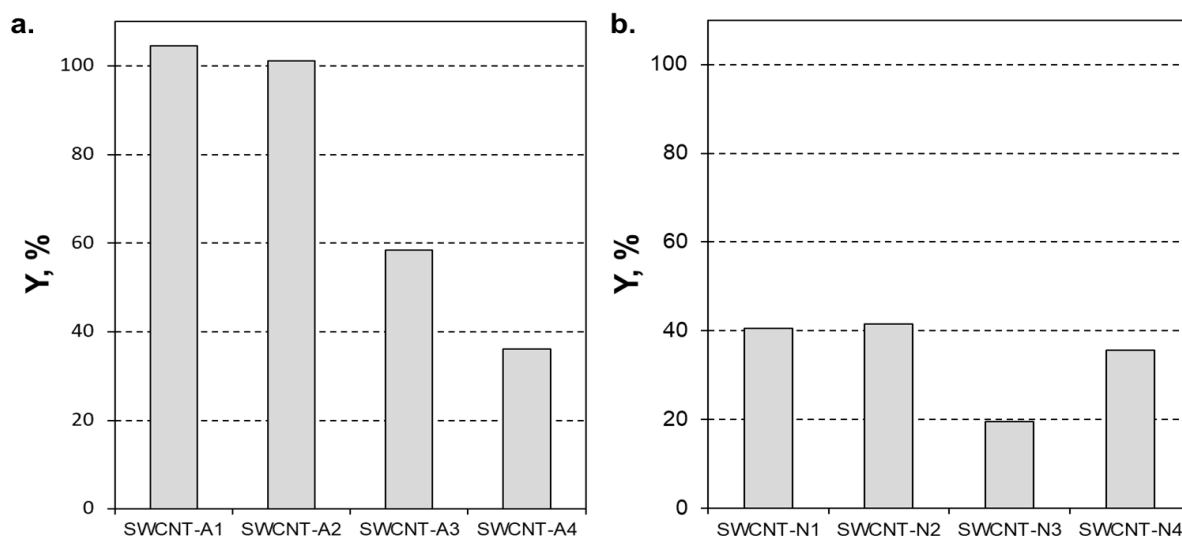


Figura 2.3. Rendimiento másico (Y, %) de los tratamientos de oxidación de SWCNT (ver Tabla 2.1.) a. SWCNT oxidados por aire y utilizando varias temperaturas; serie SWCNT-A y b. SWCNT en polvo oxidados en fase líquida por HNO₃ en distintas condiciones, serie SWCNT-N.

En la Figura 2.3.a. las muestras SWCNT-A1 y SWCNT-A2 presentan un aumento en peso debido a la captación de oxígeno durante la oxidación a 250 y 280 °C, 105 y 102 % respectivamente. A temperaturas de 320 y 350 °C, las muestras SWCNT-A3 y SWCNT-A4 presentaron rendimientos menores debido a que se perdió masa por la combustión de los SWCNT, la cual comienza a 300 °C como se puede apreciar en el TGA mostrado en la Figura 2.4.

En el caso de los tratamientos con ácido nítrico, SWCNT-N (Figura 2.3.b.), en general, los rendimientos son menores. Se aprecia cómo aumenta el rendimiento de SWCNT-N1 a SWCNT-N2, de 40 % a 42 %, sugiriendo un aumento en el contenido de oxígeno. En la muestra SWCNT-N3 disminuyó el rendimiento en peso debido a la eliminación de impurezas metálicas y a que, como veremos, una parte importante del material de SWCNT se destruyó después de las 2 h de tratamiento con reflujo de HNO₃ 10 M. El

tratamiento con HNO_3 10 M da lugar a una degradación muy acusada de los SWCNT.⁹
⁴⁶ Se observa una diferencia notable entre el método de reflujo (SWCNT-N3) y el de ultrasonidos con HNO_3 (SWCNT-N4) de alta concentración (10 M) siendo bastante mayor el rendimiento con el tratamiento por ultrasonidos.

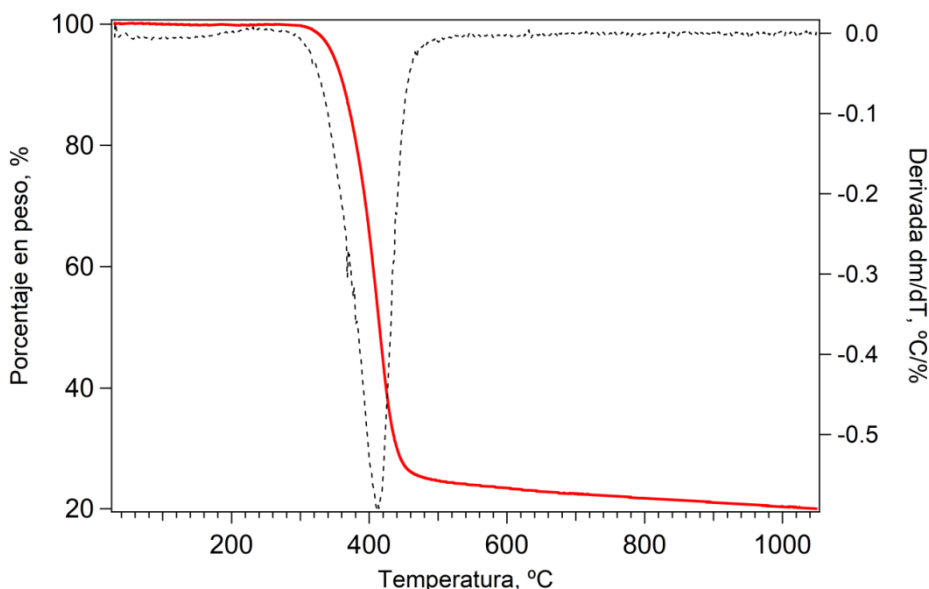


Figura 2.4. TGA de SWCNT HiPco (Aire sintético N_2/O_2 , 10 °C/min).

La composición química de la superficie de los materiales de SWCNT en polvo se determinó por XPS (Figura 2.5.). Los resultados que aquí se muestran indican que, para una misma concentración, los tratamientos de oxidación con HNO_3 por reflujo y por ultrasonidos actúan de manera diferente en los SWCNT, siendo más severo el tratamiento de reflujo, en concordancia con la bibliografía.^{47, 48}

Las diferentes muestras de SWCNT en polvo contienen C, O y Fe como muestra la Figura 2.5. y la Tabla 2.2. Las muestras de la serie SWCNT-N a reflujo no muestran contenido en Fe, siendo ésta una forma de purificación.⁴⁶ Contra lo que se podía esperar, en las muestras de la serie SWCNT-N no aparece señal de nitrógeno.

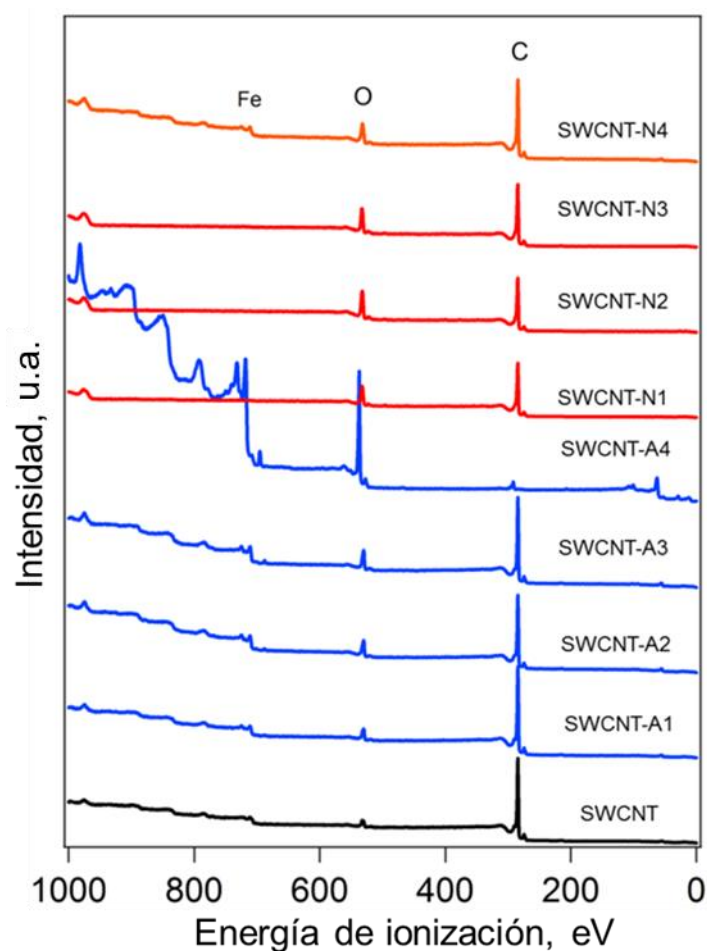


Figura 2.5. Espectros generales de XPS de los SWCNT HiPco de partida y de los SWCNT oxidados.

Tabla 2.2. Contenido en % C, % O y % Fe atómico calculado a partir de las áreas integradas de los espectros de XPS de los materiales de SWCNT en polvo.

	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	% at C	% at O	% at Fe
SWCNT	0	0	95,51	4,01	0,49
SWCNT-A1	2	250	94,24	4,96	0,80
SWCNT-A2	2	280	89,85	8,31	1,84
SWCNT-A3	3	320	89,33	8,53	2,14
SWCNT-A4	2	350	20,02	60,79	19,00
	Tiempo reflujo (h)	[HNO ₃] (M)	% at C	% at O	% at Fe
SWCNT	0	0	87,85	12,15	
SWCNT-N1	2	1,5	87,87	12,13	
SWCNT-N2	2	3	85,11	14,89	
SWCNT-N3	2	10	87,85	12,15	
	Tiempo us (h)		% at C	% at O	% at Fe
SWCNT-N4	2	10	89,07	10,06	0,87

Cada uno de los protocolos realizados no solo tiene diferentes rendimientos, sino que además, en el análisis XPS se comprueba cómo da lugar a muestras de distinta

composición, pudiendo cada tratamiento dar como resultado muestras que presentan SWCNT de distintos tamaños y diferentes contenidos en defectos estructurales, grupos funcionales e impurezas. Al aumentar la temperatura en el tratamiento de oxidación con aire aumenta el contenido en oxígeno. Cabe destacar que la muestra SWCNT-A4 tiene un contenido en oxígeno muy alto proveniente de la oxidación de las partículas de Fe. Para los SWCNT tratados por ácido la diferencia entre el contenido de oxígeno en las distintas muestras no es tan alta.

Para el caso específico de los materiales de carbono, como son los SWCNT, la técnica de XPS permite la identificación y cuantificación de los grupos funcionales anclados sobre la superficie de éstos.⁴⁹⁻⁵¹ La naturaleza química de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de los SWCNT se deduce a través de los espectros XPS de alta resolución, a partir de los cuales se extraen los datos del número de componentes, las energías de ionización y la proporción relativa de dichos grupos.

El estudio de los espectros XPS de alta resolución se muestra en las Figuras 2.6. (serie SWCNT-A) y 2.7. (serie SWCNT-N). El pico del C1s puede descomponerse en cinco componentes.¹² Se realiza la descomposición de cada pico en contribuciones Voigt, descrita en la sección experimental. La intensidad del componente C 1s a valores de energía de ionización 284,4 – 284,6 eV disminuye con todos los tratamientos oxidativos. Este componente está asignado a la contribución C sp^2 . Los valores típicos para los átomos de carbono hibridados sp^2 son más bajos que la energía de ionización típica para los enlaces C - O hibridados y sp^3 . Entre las contribuciones de grupos oxigenados se distingue: epoxi CO e hidroxilo C-OH a 286,2 eV, COC éter y C = O carbonilo a 287,6 eV y (H) OC = O carboxilo y lactona a 289,0 eV.¹²

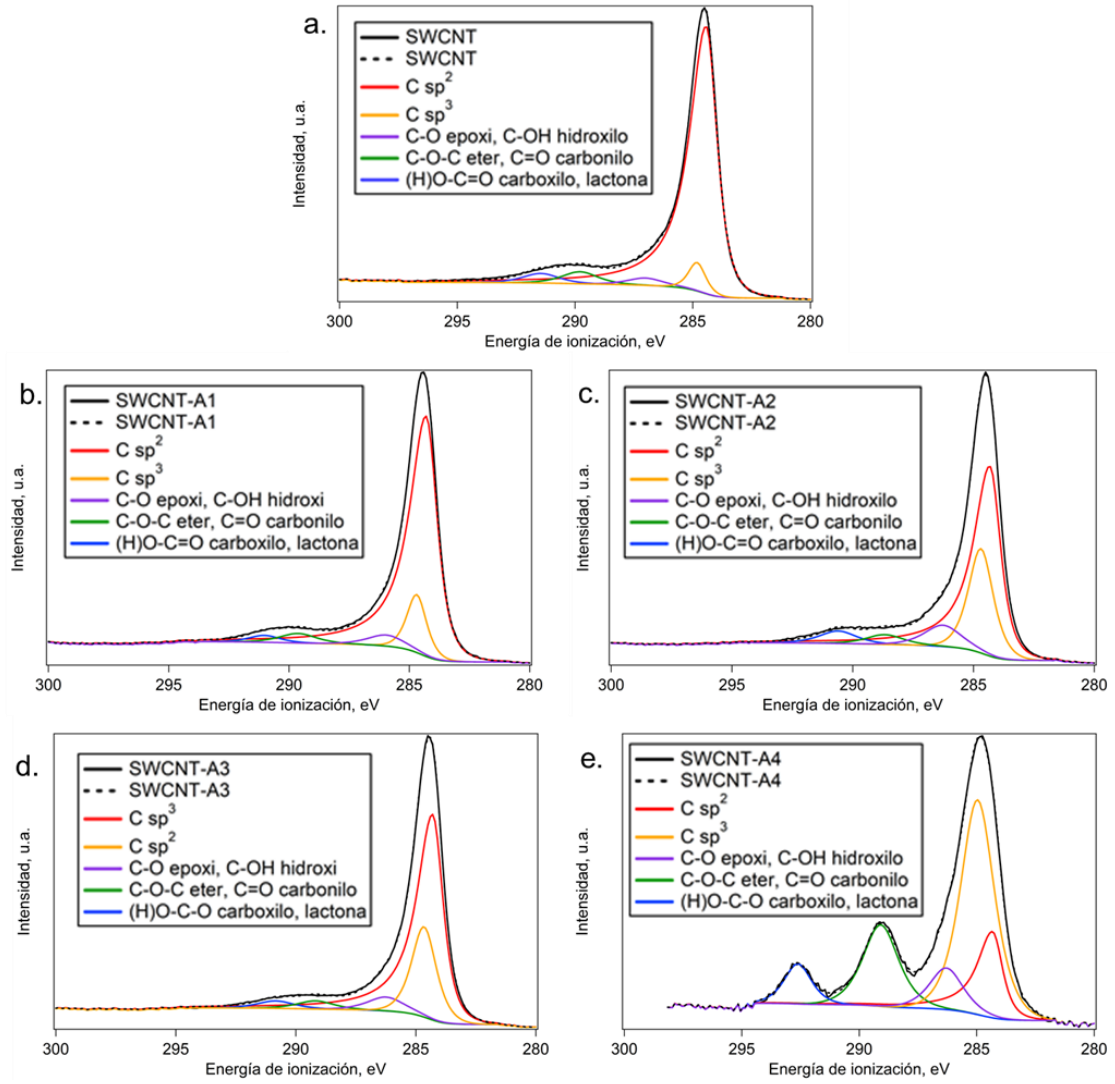


Figura 2.6. Espectros XPS $C1s$ de alta resolución de los materiales SWCNT en polvo HiPco de partida y serie SWCNT-A (ver Tabla 2.1.) a. SWCNT HiPco de partida, b. SWCNT-A1, c. SWCNT-A2, d. SWCNT-A3, e. SWCNT-A4.

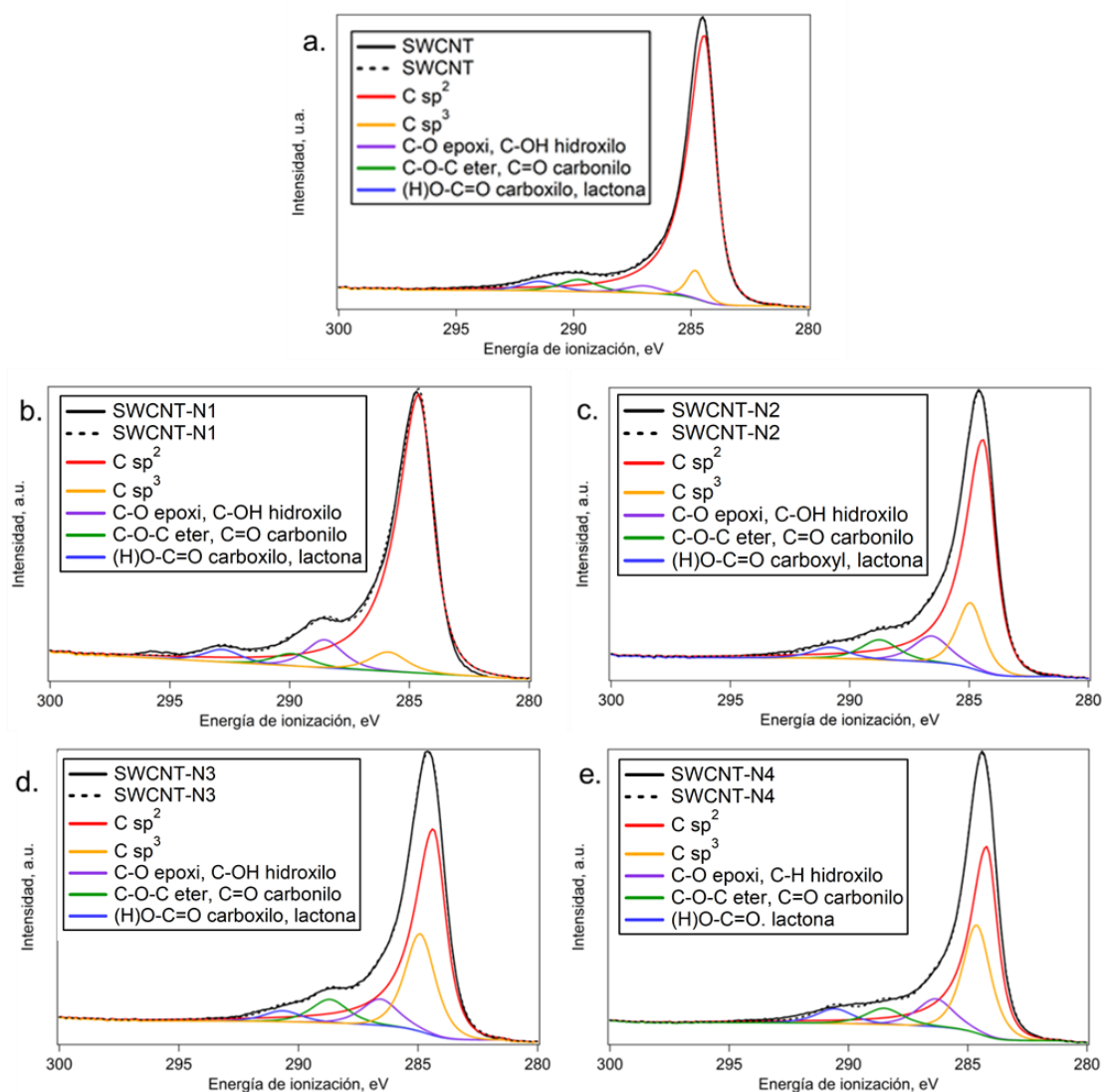


Figura 2.7. Espectros XPS C1s de alta resolución de los materiales SWCNT en polvo HiPco de partida y serie SWCNT-N (ver Tabla 2.1.) a. SWCNT HiPco de partida, b. SWCNT-N1, c. SWCNT-N2, d. SWCNT-N3, e. SWCNT-N4.

Los datos de las áreas integradas en las componentes de C1s de la Figura 2.6. y Figura 2.7. se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Contenido en distintos tipos de carbono y grupos funcionales oxigenados calculado a partir de las áreas integradas de los espectros de XPS de los materiales de SWCNT en polvo.

	% C sp ²	% C sp ³	% CHO	% COH	% COOH
SWCNT	85,92	4,52	2,40	3,99	3,17
SWCNT-A1-Ucf	79,87	10,90	3,88	3,33	2,02
SWCNT-A2-Ucf	67,35	22,00	5,02	2,94	2,70
SWCNT-A3-Ucf	60,54	24,36	7,40	3,40	4,31
SWCNT-A4-Ucf	17,87	47,19	9,09	18,78	7,08
SWCNT-N1-Ucf	69,76	13,76	7,52	5,73	3,22
SWCNT-N2-Ucf	60,97	22,30	7,25	6,48	3,00
SWCNT-N3-Ucf	55,63	25,98	8,73	5,10	4,57
SWCNT-N4-Ucf	81,82	5,24	7,61	3,30	3,18

La contribución de C sp³, relacionada con la creación de defectos y los grupos funcionales unidos covalentemente a la superficie de los SWCNT, aumenta con el tratamiento oxidativo desde un 4,52 % en la muestra de SWCNT HiPco de partida hasta un 47,19 % y un 25,98 % en el caso de SWCNT-A4 y SWCNT-N3, que son las muestras sometidas a los tratamientos más fuertes.

Las contribuciones de los enlaces C-O relacionadas con los grupos funcionales también aumentan cuando la oxidación se aplica a los SWCNT. Comparando los procesos de oxidación en aire y en fase líquida con HNO₃, se muestra cómo los SWCNT tratados por oxidación al aire contienen principalmente grupos hidroxilo, excepto por la temperatura más alta (SWCNT-A4), que tiene mayor contribución de COH. En el caso del tratamiento con HNO₃, el contenido en grupos hidroxilo es también el más alto pero la suma de los grupos carbonilo y carboxilo supera a los grupos hidroxilo.

Viendo que dependiendo del tratamiento utilizado el contenido en grupos funcionales oxigenados es distinto, se realizaron estudios de caracterización por espectroscopía Raman ($E_{\text{laser}} = 1,58 \text{ eV}$) para evaluar los distintos tratamientos oxidativos (Figura 2.11.).

Se ha estudiado la evolución de las bandas D y G en los espectros Raman de las muestras de SWCNT tratadas con los distintos tratamientos oxidativos (Figura 2.8. y Tabla 2.4.).

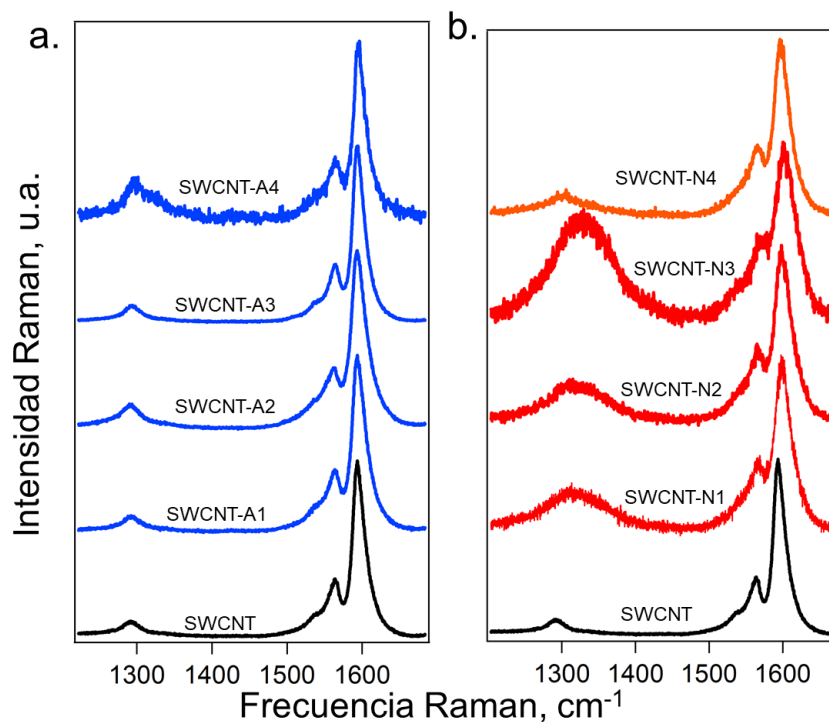


Figura 2.8. Espectros Raman de los materiales en polvo SWCNT HiPco comparado con a. oxidados SWCNT serie SWCNT-A y b. oxidados serie SWCNT-N. Energía de excitación Raman 1,58 eV.

Los modos tangenciales (banda G) son los modos más intensos en los espectros Raman de los SWCNT y están relacionados con el estiramiento del enlace C-C en el plano, alrededor de 1590 cm^{-1} .⁵² La forma de la línea de la banda G proporciona información acerca de los SWCNT metálicos y semiconductores en resonancia. Con la utilización de la energía láser de 1,58 eV la banda G es altamente simétrica, lo que indica que la mayoría de los SWCNT semiconductores están en resonancia.³⁶ La intensidad y la posición de la banda G cambian con el tratamiento de oxidación (ver Figura 2.8.). Esto indica cambios en las condiciones de resonancia de los SWCNT relacionados con cambios en la estructura electrónica. Estos resultados sugieren que los grupos funcionales anclados a los SWCNT conducen a modificaciones en el nivel de dopado de los SWCNT. Las variaciones en la frecuencia de la banda G son de especial interés. En diversos estudios se han detectado cambios en la frecuencia Raman de la banda G asociados a procesos de transferencia de carga.⁵³⁻⁵⁵ En el caso de la funcionalización química, el trabajo de Rao y col. fue pionero detectando un cambio ascendente en la frecuencia de la banda G con el dopado de moléculas aceptoras (Br_2) y al contrario con moléculas donantes (K, Rb).⁵⁶ Otras razones de los cambios en la frecuencia de la banda G de los SWCNT son la influencia de la presión y la temperatura. Los cambios

ascendentes de los modos Raman se observan bajo presión hidrostática^{57, 58} y el calentamiento de las muestras SWCNT conduce a un cambio descendente de la frecuencia de la banda G.^{59, 60} Por este motivo, es importante también controlar la potencia del láser utilizada para la excitación.

Los espectros Raman de los materiales SWCNT en polvo presentados en la Figura 2.8. revelan información sobre los defectos estructurales. La intensidad de la banda D depende de la energía del láser y también se correlaciona con el grado de oxidación.^{65, 66} Dentro del campo de la purificación y la funcionalización de los SWCNT, la intensidad de la banda D es la característica más estudiada debido a que su aparición es inducida por defectos en la red sp^2 . Para poder llevar a cabo un estudio riguroso, es necesario normalizar la intensidad de la banda D con la intensidad de la banda G.³ Se ha demostrado también que si no se toman precauciones con la potencia del láser Raman utilizada, se pueden causar defectos en las muestras.⁶¹⁻⁶⁴ La banda D se observa a 1295 cm^{-1} .⁵² La banda D aumenta con la funcionalización debido a la formación de defectos sp^3 en la superficie de los SWCNT, donde el grupo funcional está unido covalentemente a la pared. También, el aumento de la intensidad de la banda D indica la generación de carbono amorfo proveniente de la degradación de los SWCNT con tratamientos muy fuertes.

Tabla 2.4. Resumen de los datos de espectroscopía Raman referentes a la banda G y a la banda D mostrando la frecuencia de la banda G y el coeficiente I_D/I_G de los materiales de SWCNT en polvo.

	Frecuencia banda G, cm^{-1}	I_D/I_G
SWCNT	1590	0,07
SWCNT-A1	1590	0,08
SWCNT-A2	1589	0,09
SWCNT-A3	1590	0,12
SWCNT-A4	1592	0,22
SWCNT-N1	1594	0,23
SWCNT-N2	1594	0,23
SWCNT-N3	1600	0,59
SWCNT-N4	1592	0,14

Los datos de la Tabla 2.4. muestran que los SWCNT tratados con HNO_3 presentan mayor desplazamiento de la banda G, que indica mayor nivel de dopado. Además, la intensidad de la banda D sufre un incremento más acusado con el tratamiento por ácido

a reflujo, lo que indica más número de grupos oxigenados anclados en las paredes de los SWCNT y/o mayor contenido de carbono amorfo.

Se obtuvieron imágenes por microscopio TEM para investigar la morfología de los materiales en polvo de SWCNT (Figura 2.9.).

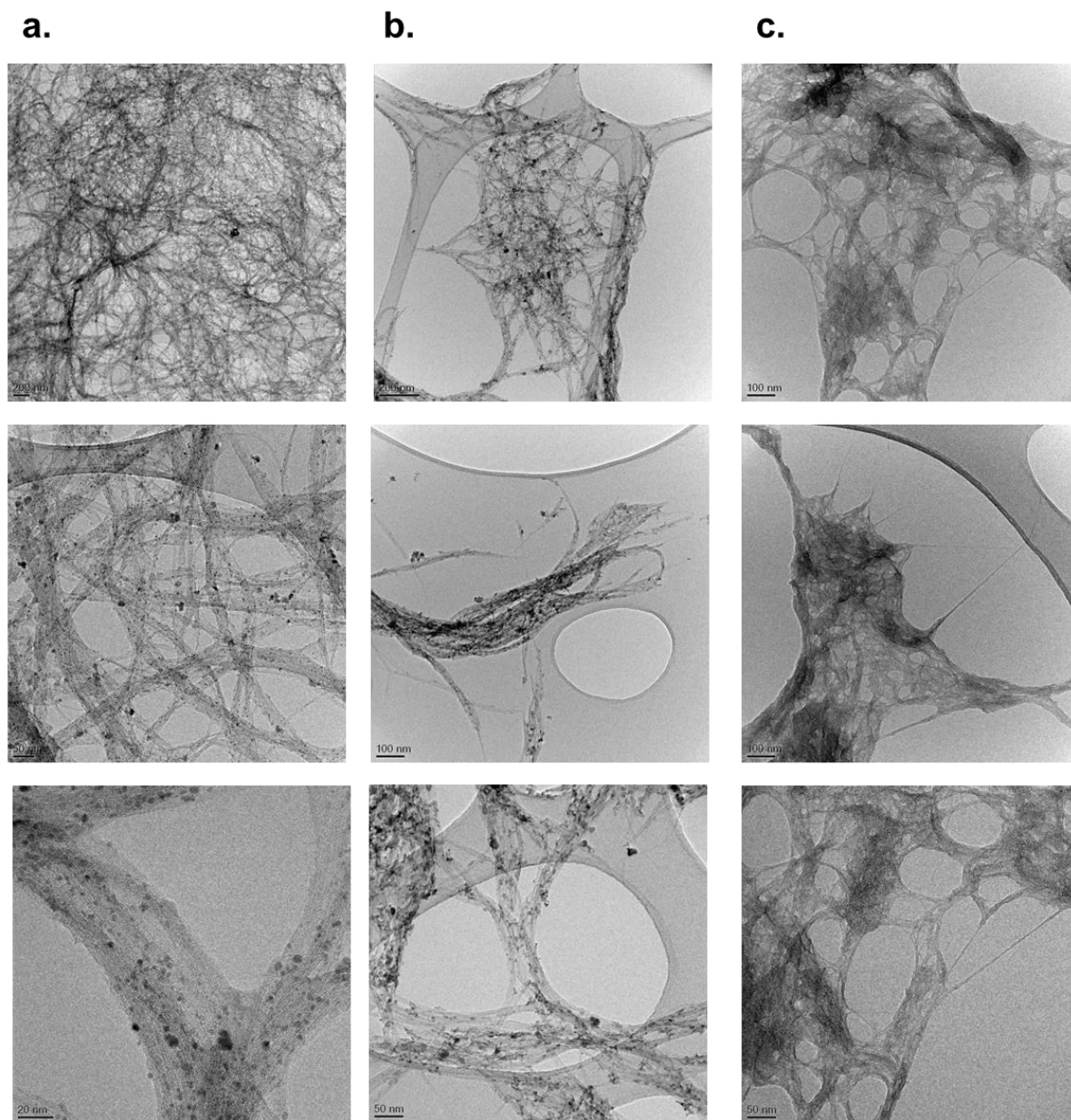


Figura 2.9. Imágenes TEM de a. SWCNT HiPco, b. SWCNT-A4 y c. SWCNT-N3 en polvo.

En las tres muestras estudiadas los SWCNT se presentan en forma de haces. En las Figuras 2.9.b. y 2.9.c. se aprecia como después de los tratamientos oxidativos las muestras de SWCNT tienen las puntas abiertas. Los grupos funcionales de oxígeno anclados en la estructura de los SWCNT pueden presentarse tanto en los extremos

abiertos como en las paredes laterales con defectos estructurales.⁶⁷⁻⁶⁹ Se observa que la proporción en nanopartículas metálicas provenientes de la producción de los SWCNT cambia. En el caso de SWCNT-A4 (Figura 2.9.b.) la proporción de Fe catalítico respecto a las otras muestras de SWCNT es mayor ya que durante la oxidación a 350°C han combustionado parte de los SWCNT y la misma cantidad de metal sigue presente. En proporción, la cantidad de metal es mayor en SWCNT-A4 que en SWCNT de partida. En la muestra SWCNT-N3 (Figura 2.9.c.) el tratamiento utilizado con HNO₃ a reflujo ha eliminado las impurezas catalíticas.⁴⁶

Además, los tratamientos utilizados en este trabajo se pueden utilizar para acortar los SWCNT.³ Por inspección visual de las imágenes TEM de alta resolución, se puede intuir que los haces de SWCNT en las muestras SWCNT-A4 y SWCNT-N3 (Figura 2.9.b. y 2.9.c.) son más pequeños que los de SWCNT HiPco de partida (Figura 2.9. a.) pudiendo estar este hecho relacionado con un acortamiento de los propios SWCNT.

A continuación, se investigan las propiedades coloidales, ópticas y electrónicas de los SWCNT en dispersión después de los tratamientos oxidativos.

2.4.2. Tintas de SWCNT

Los materiales de SWCNT en polvo se dispersaron en agua con ayuda de SDS para permitir su procesamiento como tintas estables, y posteriormente preparar películas. Con las tintas se llevó a cabo el estudio de las propiedades electrónicas con medidas de espectroscopía de absorción, y propiedades coloidales, a través de DLS como la estabilidad electrostática medida por potencial zeta y el tamaño medio de los agregados medido como el radio hidrodinámico promedio. Analizar estas propiedades de las dispersiones de SWCNT es decisivo para su posterior uso en la fabricación de películas a gran escala.

La primera caracterización de las dispersiones se realizó midiendo espectros de absorción (Figura 2.10.). Los espectros de absorción se utilizan habitualmente para obtener información sobre la composición, la eficacia de la dispersión, el grado de individualización y la pureza de la muestra de SWCNT.¹⁴

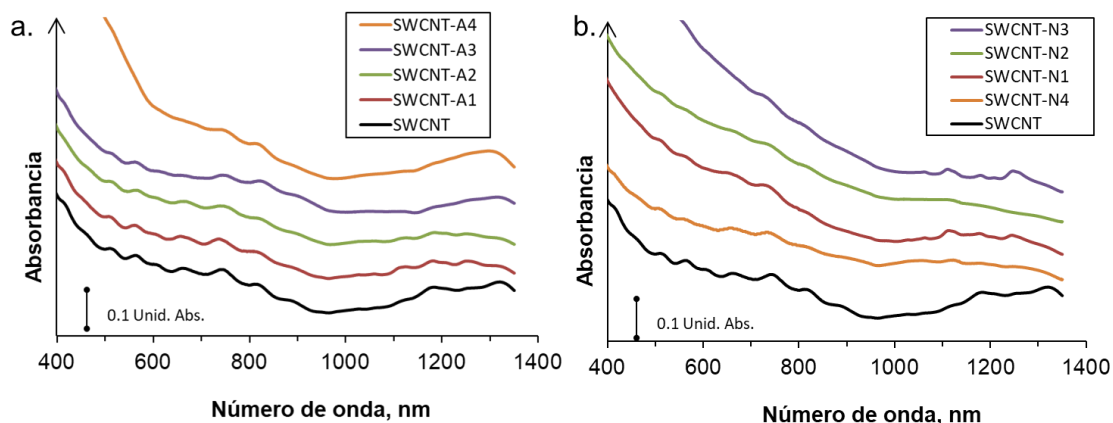


Figura 2.10. Espectros de absorción Uv/Vis/NIR de las dispersiones en SDS al 0,5 % de SWCNT HiPco comparando con a. serie SWCNT-A oxidados por tratamiento de aire y b. serie SWCNT-N oxidados por tratamiento con HNO_3 (ver Tabla 2.1.).

En los espectros de absorción mostrados en la Figura 2.10. se observan las transiciones electrónicas típicas de los SWCNT. En general, la intensidad de las bandas espectrales no es muy alta ya que los SWCNT se encuentran dispersados formando agregados. Las interacciones de van der Waals y de apilamiento π - π son responsables de una fuerte atracción entre los SWCNT individuales. Además se puede apreciar cómo los tratamientos de oxidación conducen a la desaparición progresiva de las bandas espectrales características de los SWCNT ya que su estructura electrónica ha sido modificada.

Otras propiedades ópticas, como los coeficientes de extinción (Figura 2.11.) también están influenciadas por el tratamiento ya que está relacionado con la estructura de los SWCNT.

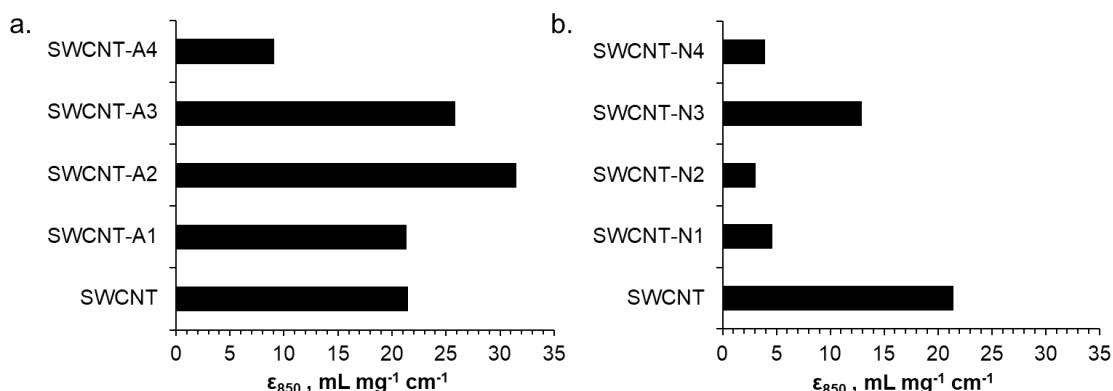


Figura 2.11. Coeficientes de extinción (ϵ) a 850 nm de las dispersiones en SDS al 0,5 % de SWCNT HiPco y de SWCNT oxidados a. serie SWCNT-A oxidados por tratamiento en aire y b. serie SWCNT-N oxidados por tratamiento con HNO_3 (ver Tabla 2.1.).

Los coeficientes de extinción (ϵ) se calcularon aplicando la ley de Lambert-Beer:

$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Ecuación 2.3.,}$$

donde A_{λ} es la absorbancia a una longitud de onda determinada, 850 nm en este caso; l es la vía óptica dada por la longitud de la cubeta de cuarzo (1 cm); y C es la concentración de la dispersión de SWCNT. El ϵ de la dispersión de SWCNT HiPco inicial en SDS resultó ser 21,47 mL·mg⁻¹·cm⁻¹ a 850 nm. El hecho de que los contenidos en metal son bastante diferentes para cada muestra de SWCNT oxidados tiene una influencia significativa, ya que los valores de ϵ se calcularon sobre la base de la masa de la muestra inicial. Este efecto es muy notable en el caso de los SWCNT oxidados por aire a más alta temperatura SWCNT-A4 (Figura 2.11.a.), contribuyendo a la disminución de ϵ desde 21,47 a 9,06 mL·mg⁻¹·cm⁻¹. En el caso de las muestras de SWCNT tratadas con HNO₃ (Figura 2.11.b.), el ϵ disminuyó en gran medida, lo que demuestra que otros factores también pueden influir en la variación de ϵ , incluido el número y tipo de grupos funcionales de oxígeno o el aumento de la dispersabilidad. Los materiales oxidados de SWCNT sufrieron daños estructurales durante los tratamientos con HNO₃, causando cambios en sus propiedades electrónicas, y por lo tanto la disminución en los valores de ϵ .⁴

Las dispersiones de SWCNT se purificaron por UCF. El tratamiento UCF se evaluó en términos de rendimiento (Figura 2.12.) y se estudiaron los cambios en las intensidades relativas de las bandas de absorción características de SWCNT (Figura 2.13.).

El cálculo del rendimiento se realizó siguiendo la Ecuación 2.3. El rendimiento de centrifugación (Y_c , %) se evaluó a partir de medidas de absorbancia a 850 nm y aplicando los coeficientes de extinción previamente determinados.

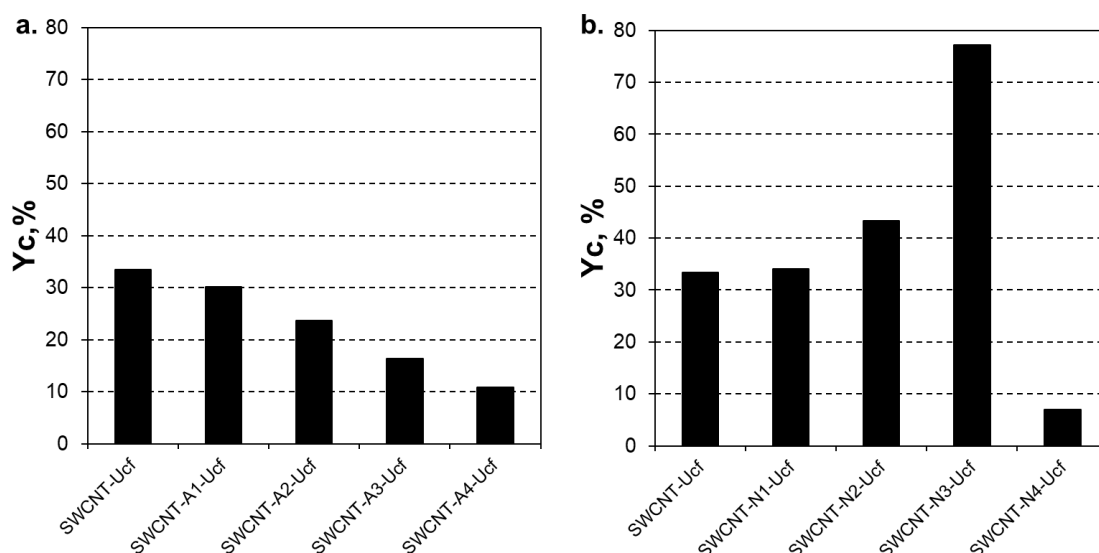


Figura 2.12. Rendimiento másico (Y_c , %) del proceso de UCF de las dispersiones en SDS al 0,5 % de SWCNT HiPco y a. SWCNT oxidados en fase gas por aire a varias temperaturas y purificados por UCF serie SWCNT-A-Ucf y b. SWCNT oxidados en fase líquida por HNO_3 a distintas condiciones y purificados por UCF serie SWCNT-N-Ucf.

Con la purificación por UCF se obtiene la eliminación de los agregados de SWCNT más grandes, partículas de catalizador metálico y carbono amorfo. La estabilización preferencial de los SWCNT sobre las impurezas de carbono amorfo en un surfactante puede explicarse por consideraciones estéricas basadas en el carácter unidimensional de los SWCNT (alta relación de aspecto).^{70, 71} Estudiando el rendimiento másico de la purificación con UCF en el caso del tratamiento oxidativo con aire (Figura 2.12.a.) la relación es clara: cuando la temperatura del tratamiento oxidativo en fase gas aumenta, el rendimiento de la UCF es menor. Durante los procesos oxidativos en fase gas el contenido en carbono amorfo aumenta porque se destruyen SWCNT y la cantidad relativa de Fe es mayor. Estas impurezas (carbono amorfo y hierro catalítico) no son estables en dispersión y se eliminan con la purificación mediante UCF. A mayor temperatura de oxidación, menor rendimiento másico de UCF. En el caso del tratamiento con HNO_3 (Figura 2.12.b.), las diferentes muestras oxidadas de SWCNT presentan un incremento en el rendimiento másico de la UCF. Al contrario que las muestras oxidadas en fase gas, el rendimiento de UCF aumenta con los SWCNT oxidados por HNO_3 debido a que el Fe ya fue eliminado en la etapa previa de oxidación y que al haber un mayor contenido de grupos oxigenados presentes en la superficie de los SWCNT, especialmente grupos carbonilo y carboxilo hacen que las dispersiones sean más estables,⁷² consiguiendo rendimientos másicos mayores que en el caso de la oxidación por aire. Para la muestra SWCNT-N4, con tratamiento por ultrasonidos

(SWCNT-N4-Ucf), las impurezas de Fe no fueron eliminadas por tratamiento solo con ácido y son ahora purificadas por UCF, lo que hace que el rendimiento másico disminuya al igual que en el caso de la serie SWCNT-A-Ucf.

Se estudian los espectros de absorción para comparar los cambios en la pureza y la dispersión de los SWCNT oxidados antes (Figura 2.10.) y después de UCF (Figura 2.13.).

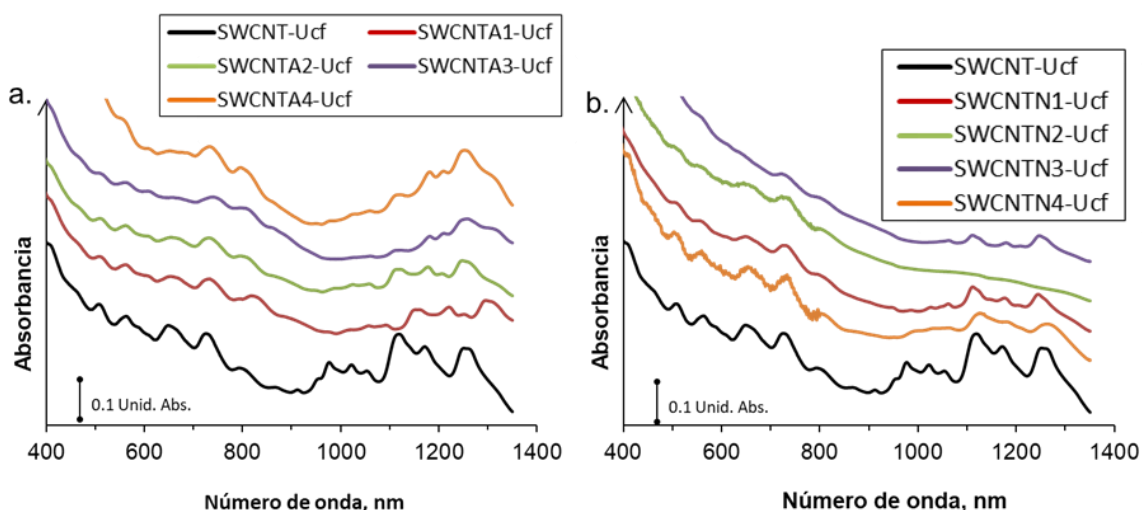


Figura 2.13. Espectros de absorción Uv/Vis/NIR de las dispersiones en SDS al 0,5 % después de UCF de SWCNT HiPco comparando con a. serie SWCNT-A-Ucf oxidados por tratamiento de aire y b. serie SWCNT-N-Ucf oxidados por tratamiento con HNO_3 (ver Tabla 2.1.).

El espectro negro de las Figuras 2.13.a y 2.13.b. (SWCNT-Ucf) muestra bandas espectrales más intensas que en el resto de los espectros de las muestras oxidadas. Los tratamientos por oxidación producen una atenuación de las transiciones electrónicas, reflejando de este modo los cambios en las propiedades optoelectrónicas con el procesado por los tratamientos oxidativos.

Comparando las dispersiones de SWCNT HiPco iniciales (línea negra, Figura 2.10.) con las dispersiones de SWCNT HiPco después de UCF (línea negra, Figura 2.13.) la intensidad de las bandas aumenta después de la UCF, lo que indica que se ha llevado a cabo la purificación de la dispersión por medio de UCF con eliminación de partículas metálicas, carbono amorfo y agregados más voluminosos, además de la individualización con los SWCNT que quedan en el sobrenadante.⁷⁰

En el proceso de purificación por UCF, la repulsión causada por los grupos de oxígeno anclados en las paredes laterales y los grupos ionizables contenidos en el surfactante, es eficaz en la prevención de la agregación de los SWCNT, lo que conduce a dispersiones

estables estables según muestra el aumento, en valor absoluto, del potencial zeta (Figura 2.14.). El potencial zeta permite cuantificar la repulsión electrostática.²⁰ Anteriormente ya se ha comprobado la importancia de la UCF como método de purificación para dispersiones de SWCNT modificados químicamente en diferentes medios acuosos con ayuda de surfactante.¹⁹

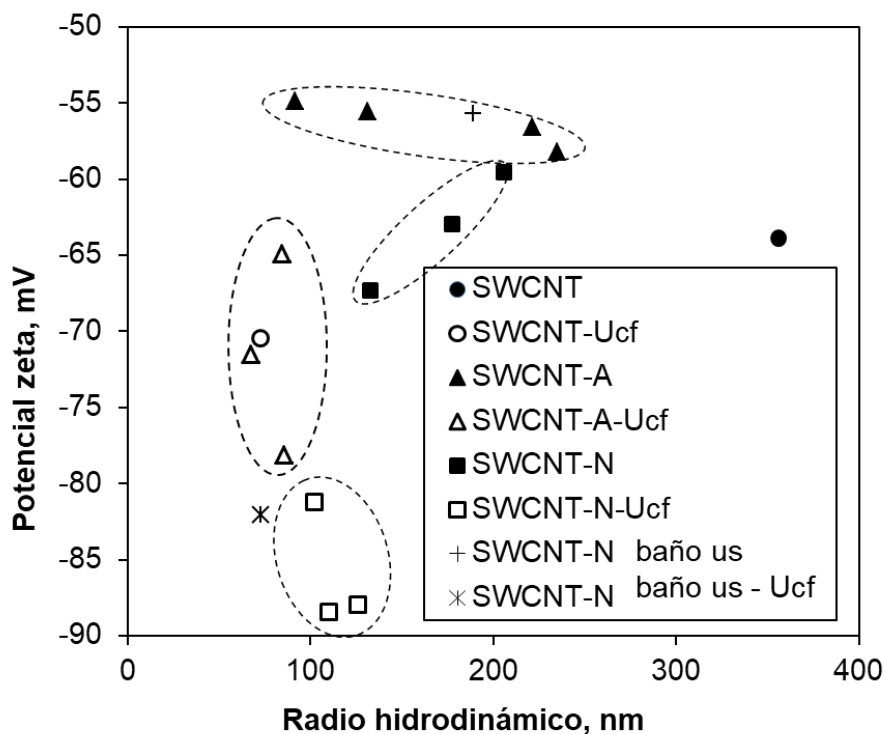


Figura 2.14. Potencial zeta en función del radio hidrodinámico promedio de las dispersiones de SWCNT HiPco de partida (círculos), de los SWCNT oxidados por aire y varias temperaturas serie SWCNT-A (triángulos), y de los SWCNT oxidados con HNO_3 serie SWCNT-N (cuadrados) dispersos en SDS al 0,5% antes (sólido) y después (vacío) del tratamiento de purificación por UCF.

En la bibliografía hay ejemplos de utilización de las medidas del potencial zeta para investigar la densidad de sitios ácidos en la superficie de los SWCNT y la estabilidad de las dispersiones de SWCNT.⁷² Un aumento en el potencial zeta (valor absoluto) muestra una mayor repulsión electrostática y, por lo tanto, se asocia con la mejora de la estabilidad de las dispersiones de SWCNT en SDS al 0,5 % (Figura 2.14.). Por razones electrostáticas, en general, se espera que las partículas coloidales con valores de potencial zeta de aproximadamente 15 mV o más (en valor absoluto) sean estables.²¹ El valor del potencial zeta para la dispersión de SWCNT HiPco de partida en SDS al 0,5 % es de -64 mV. Los valores de potencial zeta permanecen similares o disminuyen ligeramente con la oxidación de SWCNT. Sin embargo, los valores de potencial zeta

aumentan claramente después de la UCF. Las dispersiones de los SWCNT oxidados en SDS al 0,5 % después de UCF son más estables que la de los SWCNT HiPco de partida también en SDS al 0,5 % y que las dispersiones de los SWCNT oxidados dispersados en SDS al 0,5 % sin UCF. Los valores más altos de potencial zeta, en el rango de -80 a -90 mV, fueron obtenidos para SWCNT tratados con HNO_3 después de la UCF.

La técnica DLS puede ser usada también para estimar las dimensiones de los agregados de SWCNT.²² Con esta técnica experimental, se obtiene el radio hidrodinámico, que proporciona información sobre la calidad y el estado de la dispersión de los SWCNT para comparar diferentes muestras de SWCNT oxidadas. Esta técnica es conocida por ser rápida y efectiva.²³ El tamaño de partícula, medido como el radio hidrodinámico promedio, disminuye después de la oxidación con aire y HNO_3 , de 350 nm a 235-90 nm. Una vez se lleva a cabo la purificación por UCF, su efecto es el más fuerte independientemente del tratamiento de oxidación, ya que alcanza valores en el rango de 125-67 nm. Estos resultados, no obstante, deben tomarse con cautela. Se miden y comparan muestras de agregados de SWCNT, no SWCNT individualizados, ya que la relación de aspecto de SWCNT individualizados no es la adecuada para la realización de medidas de DLS.

La combinación de medidas del potencial zeta y DLS proporciona una relación entre la estabilidad electrostática y el radio hidrodinámico de las dispersiones de SWCNT. La Figura 2.14. muestra la correlación entre el radio hidrodinámico y los valores de potencial zeta para las diferentes muestras. De esta forma, se establece una relación entre la química de la superficie de los SWCNT y las propiedades coloidales. Estas medidas son interesantes porque proporcionan información sobre la capacidad de dispersión de los SWCNT, que está relacionada con la ionización de los grupos de oxígeno introducidos por el tratamiento de oxidación realizado.

En la Figura 2.14. se observa que después de la UCF el tamaño de las partículas se mantuvo similar en todos los casos, mientras que el potencial zeta aumentó en valor absoluto. De esta manera, se comprueba que mediante UCF se pueden obtener dispersiones de SWCNT con valores del radio hidrodinámico homogéneos, desechando impurezas y agregados de SWCNT más grandes. Los sobrenadantes después de la UCF presentan SWCNT más estables en dispersión, entre ellos, específicamente los SWCNT tratados con HNO_3 son los que presentan mayor estabilidad electrostática con mayores

valores de potencial zeta (valor absoluto). Demuestra esto que los grupos oxigenados anclados en las paredes de los SWCNT dan lugar a una mayor estabilidad de las dispersiones de SWCNT.

2.4.3. Películas de SWCNT

Las dispersiones SWCNT-Ucf fueron utilizadas para preparar películas pintadas con aerosol sobre sustratos de vidrio. Se realizaron estudios de caracterización SEM para estudiar la morfología de la superficie de las películas obtenidas con las dispersiones de los SWCNT con los tratamientos de oxidación más fuertes: SWCNT-A4-Ucf y SWCNT-N3-Ucf en comparación con la película de los SWCNT HiPco de partida (SWCNT-Ucf) (Figura 2.15.).

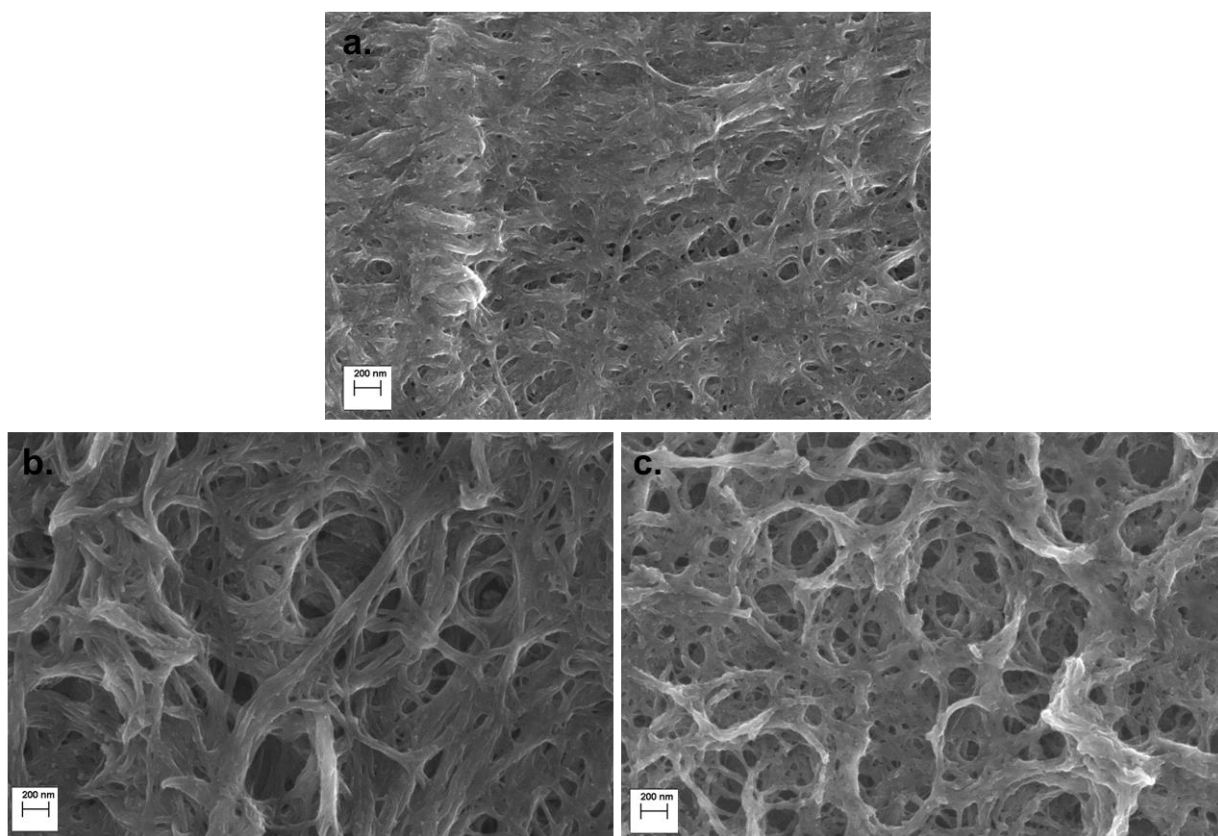


Figura 2.15. Imágenes de SEM de las películas a. SWCNT-Ucf, b. SWCNT-A4-Ucf y c. SWCNT-N3-Ucf.

En los tres casos, los SWCNT aparecen en forma de haces. Sin embargo, son notables las diferencias entre los SWCNT oxidados (Figura 2.15.b. y 2.15.c.) y los iniciales (Figura 2.15.a.). Después de los tratamientos de oxidación, tanto con aire (Figura 2.15.b.) como con HNO_3 (Figura 2.15.c.), se aprecia un empaquetamiento de SWCNT menos denso que el obtenido en la película con los SWCNT de partida (Figura 2.15.a.).

Al igual que con los materiales SWCNT en polvo en la Figura 2.5., para estudiar cualitativa y cuantitativamente la composición química de la superficie de las películas, éstas fueron caracterizadas por XPS.

En los espectros de XPS mostrados en la Figura 2.16., se obtienen las posiciones de los picos en energía de ionización que permiten determinar los elementos químicos presentes en la muestra y se analiza el área integrada bajo pico (Tabla 2.5.).

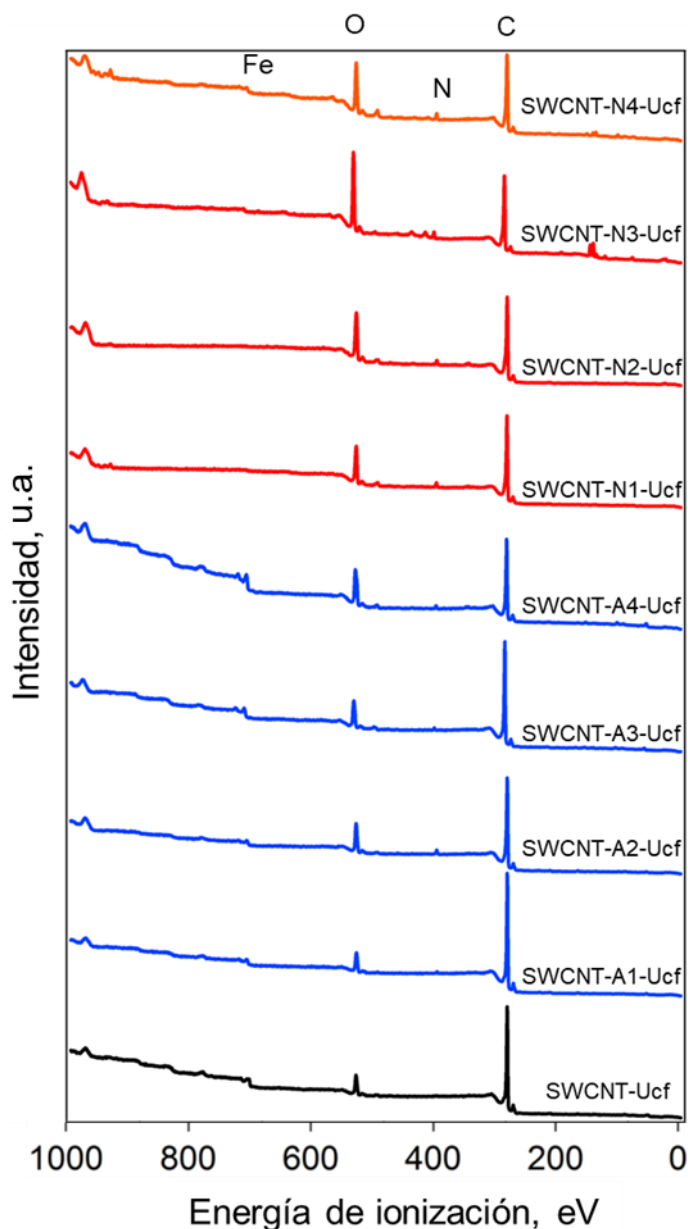


Figura 2.16. Espectros generales de XPS de los SWCNT de partida y de los SWCNT oxidados.

Tabla 2.5. Contenido atómico % en C, O, Fe y N calculado a partir de las áreas integradas de los datos de XPS de las superficies de las películas de SWCNT-Ucf.

	% at C	% at O	% at Fe	% at N
SWCNT-Ucf	92,48	6,56	0,95	0
SWCNT-A1-Ucf	92,13	7,24	0,45	0,19
SWCNT-A2-Ucf	87,73	9,86	0,24	2,16
SWCNT-A3-Ucf	85,14	9,79	2,68	2,39
SWCNT-A4-Ucf	79,77	15,65	2,23	2,35
	% at C	% at O	% at Fe	% at N
SWCNT-Ucf	92,48	6,56	0,95	0
SWCNT-N1-Ucf	84,30	13,00	0	2,70
SWCNT-N2-Ucf	81,56	15,56	0	2,87
SWCNT-N3-Ucf	73,90	22,14	0	3,96
	% at C	% at O	% at Fe	% at N
SWCNT-N4-Ucf	81,09	16,28	0,32	0

En la Figura 2.16. y en la Tabla 2.5. se observa, como era de esperar por los resultados obtenidos de los espectros XPS de los materiales de SWCNT en polvo (Figura 2.5.) que, a tratamientos más fuertes, el contenido en C disminuye y aumenta en O, llegando éste último a valores bastante altos: 15,65 y 22,14 % para SWCNT-A4-Ucf y SWCNT-N3-Ucf, respectivamente. En general, los SWCNT tratados con HNO_3 siguen mostrando el mayor contenido en O incluso después de la estabilización de las tintas por purificación UCF.

Respecto al contenido en Fe ha disminuido gracias a la purificación por UCF en comparación con los materiales SWCNT en polvo (Tabla 2.2.) y en las muestras tratadas con HNO_3 a reflujo, se consigue la eliminación total. La eliminación de Fe es sólo parcial para la muestra tratada con ultrasonidos. La serie SWCNT-N-Ucf muestra también contenido residual en nitrógeno. Inesperado es el contenido en N que presentan las muestras de la serie SWCNT-A.

Con los espectros XPS C 1s de alta resolución estudiamos los componentes específicamente (Figura 2.17. y Figura 2.18.): la contribución Csp^2 a 284,4 – 284,6 eV, la contribución Csp^3 a 284,8 eV, y las contribuciones de grupos oxigenados epoxi C-O e hidroxilo C-OH a 286,2 eV, éter COC y carbonilo C = O a 287,6 eV y carboxilo y lactona (H)OC = O a 289,0 eV.¹²

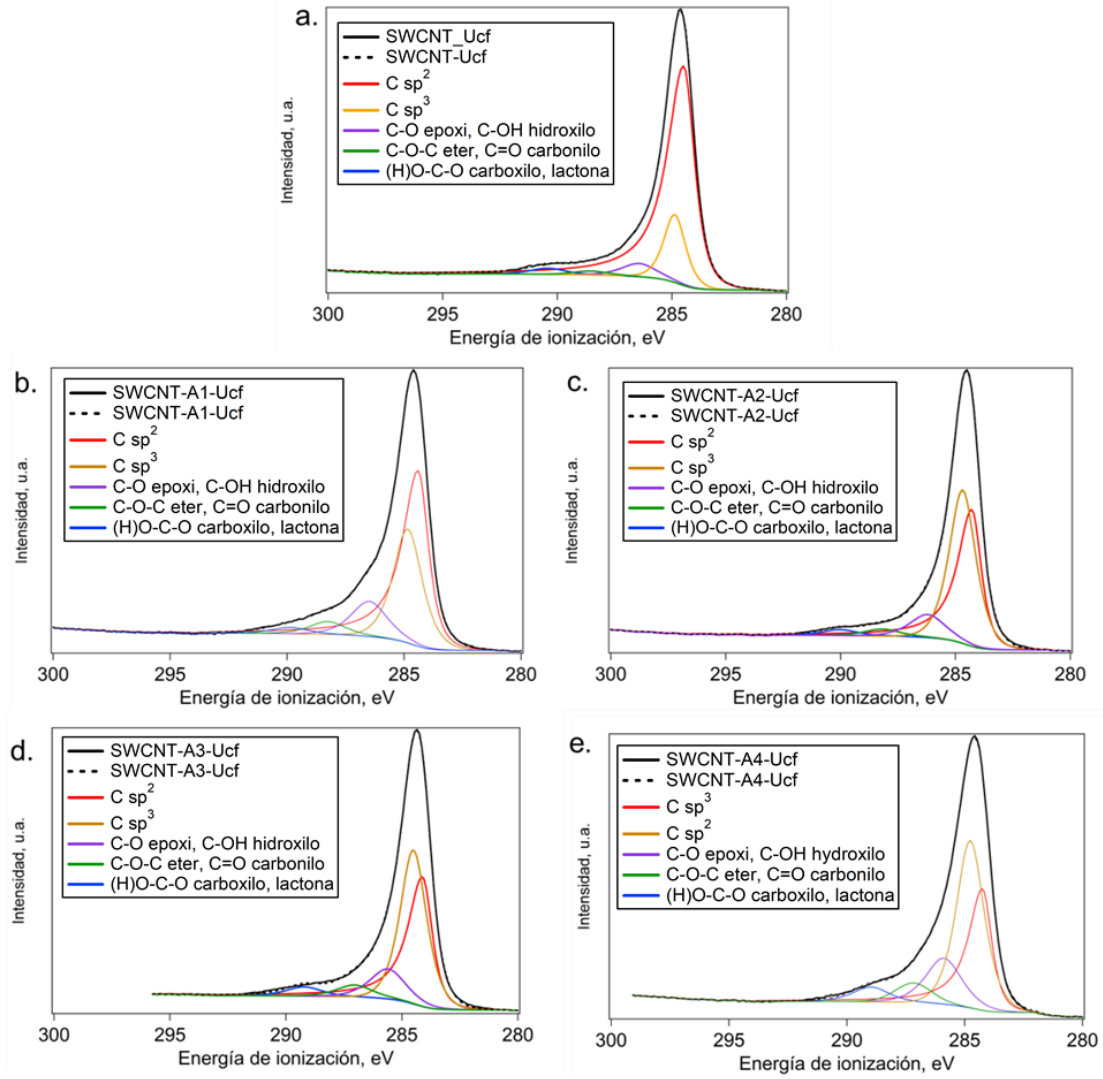


Figura 2.17. Espectros de alta resolución XPS C1s de a. SWCNT HiPco-Ucf, b. SWCNT-A1-Ucf, c. SWCNT-A2-Ucf, d. SWCNT-A3-Ucf, e. SWCNT-A4-Ucf.

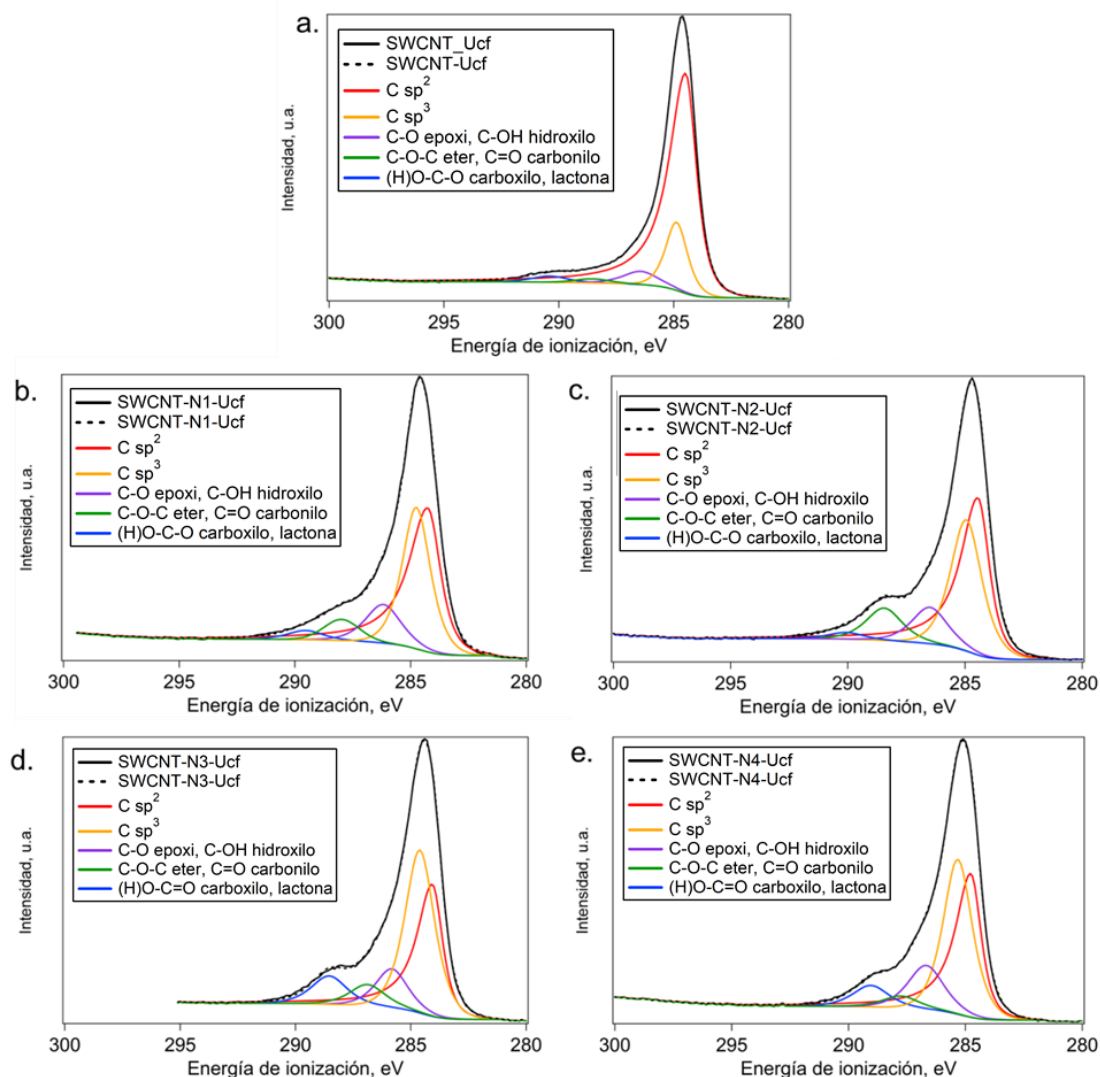


Figura 2.18. Espectros de alta resolución XPS C1s de a. SWCNT HiPco-Ucf, b. SWCNT-N1-Ucf, c. SWCNT-N2-Ucf, d. SWCNT-N3-Ucf, e. SWCNT-N4-Ucf.

La relación C sp^3 y C sp^2 es similar en todas las muestras oxidadas porque las dispersiones de SWCNT-Ucf se estabilizaron en condiciones similares después de UCF, que ya se han analizado con las medidas del potencial zeta (Figura 2.14.). En general, las películas SWCNT-Ucf muestran mayor contenido en grupos oxigenados que las muestras de SWCNT oxidadas en polvo (comparar Figura 2.17. y 2.18. con Figura 2.6. y 2.7.). Esto significa que los SWCNT con grupos funcionales oxigenados son más estables en dispersión y no son desechados en el sedimento después de la UCF, como además demostraron las medidas del potencial zeta (Figura 2.14.).

Comparando las muestras resultantes de los procesos de oxidación con aire SWCNT-A-Ucf (Figura 2.17.) y con SWCNT-N-Ucf (Figura 2.18.), las películas de SWCNT tratados con HNO_3 tienen una mayor contribución de los grupos carbonilo y carboxilo

que en el caso del tratamiento con aire. Estos cambios en las contribuciones de los grupos funcionales oxigenados podrían estar además relacionados con otras propiedades como el dopado.

Los estudios de XPS confirman que las películas fabricadas con las tintas preparadas a partir de SWCNT oxidados y sometidas a UCF contienen abundantes grupos funcionales tales como epoxi, hidroxilo, éter, carbonilo y grupos carboxilo. Estos grupos funcionales hacen que el potencial zeta sea más negativo. Como se indicó anteriormente, la carga superficial de los SWCNT se puede determinar cuantitativamente midiendo su potencial zeta, que está estrechamente relacionado con la concentración de los grupos funcionales. Por lo tanto, se puede estudiar la correlación entre los grupos funcionales oxigenados estudiados por XPS y la estabilidad electrostática comparando antes y después del proceso de purificación por UCF (Figura 2.19.).

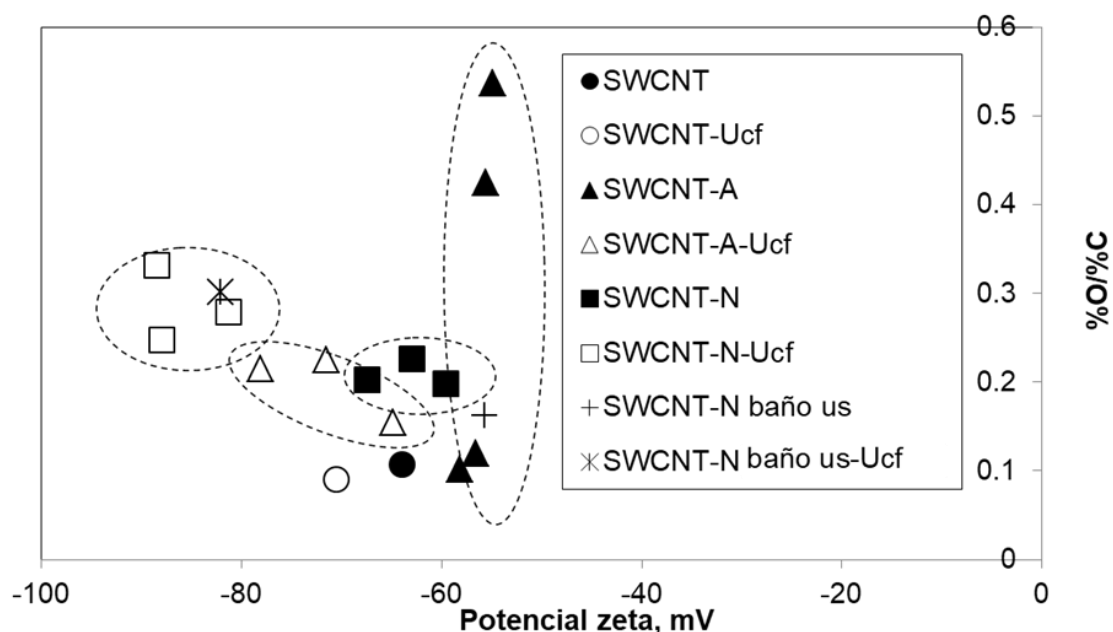


Figura 2.19. % O/ % C sp^2 analizado por XPS de las películas de SWCNT en función del potencial zeta de las dispersiones de SWCNT HiPco de partida (círculos), de los SWCNT oxidados por aire y varias temperaturas serie SWCNT-A (triángulos), y de los SWCNT oxidados con HNO_3 serie SWCNT-N (cuadrados) dispersados en SDS al 0,5% antes (sólido) y después (vacío) del tratamiento de purificación por UCF.

Con el incremento de la temperatura y la concentración de HNO_3 , en las series SWCNT-A-Ucf y SWCNT-N-Ucf respectivamente, el potencial zeta aumenta en valor y también aumenta la relación % O /% C (Figura 2.19.). Para las muestras de SWCNT sin

purificación por UCF, la proporción de % O /% C aumenta con los tratamientos más severos tanto en fase gas como líquida, mientras que el potencial zeta prácticamente no cambia ya que en los valores de potencial zeta hay contribuciones de impurezas carbonosas y agregados de SWCNT, especialmente en el caso de SWCNT-A4.⁷³ Después de la purificación por UCF, los SWCNT que están en la dispersión usada para preparar las películas son los más estables con mayor potencial zeta (valor absoluto), especialmente en el caso de las muestras de la serie SWCNT-N-Ucf. Esto además, puede estar relacionado con los grupos funcionales oxigenados; la serie de SWCNT-N-Ucf, ya sea por reflujo o ultrasonidos, presenta mayor contenido en grupos carbonilo y carboxilo que la serie SWCNT-A-UCf.

Los resultados obtenidos demuestran que las propiedades coloidales y los grupos funcionales anclados en los SWCNT cambian con el tratamiento llevado a cabo en aire o ácido nítrico. Nos interesa saber si los distintos tratamientos que dan lugar a los diferentes grupos funcionales oxigenados y diferentes propiedades coloidales están relacionados también con cambios en el dopado de estas películas resultantes finales SWCNT-Ucf.

Al igual que con los materiales de SWCNT en polvo utilizamos la espectroscopía Raman para estudiar los defectos causados en las películas de SWCNT-Ucf a través de la banda D y los cambios en los niveles electrónicos con la banda G (Figura 2.26.).

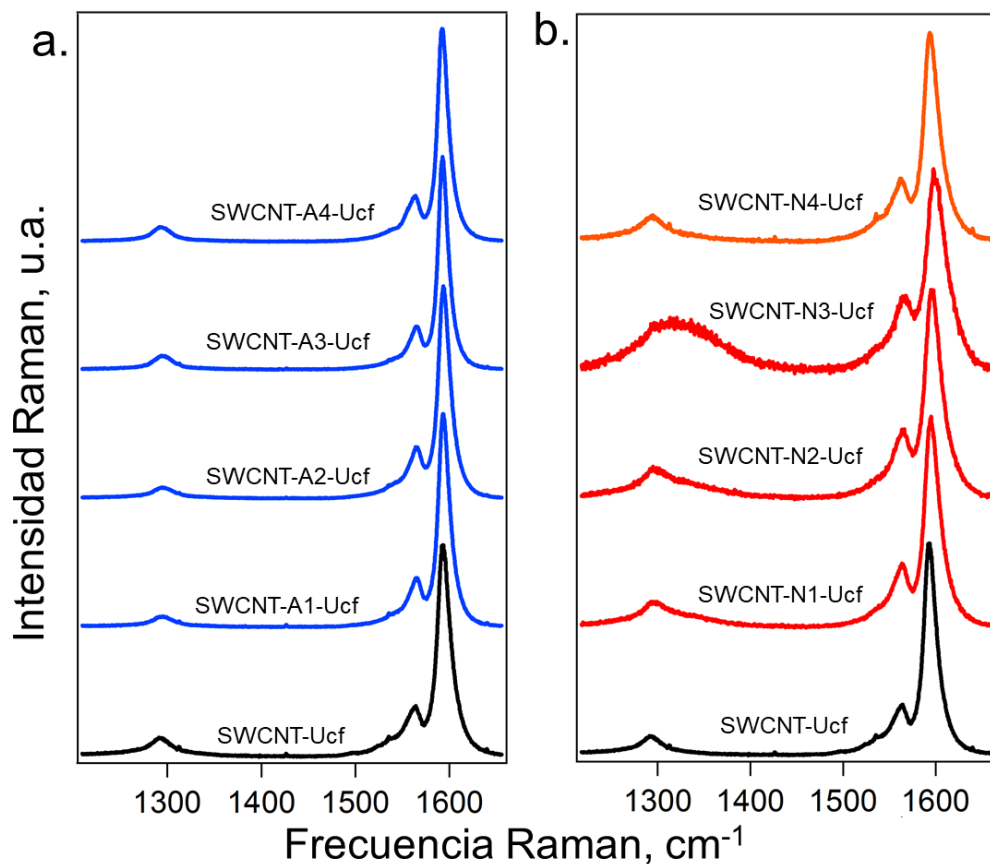


Figura 2.20. Espectros Raman de las películas de SWCNT-Ucf comparando SWCNT HiPco con a. oxidados serie SWCNT-A-Ucf y b. oxidados serie SWCNT-N-Ucf. Energía de excitación Raman 1.58 eV.

Tabla 2.6: Resumen de los datos de espectroscopía Raman referentes a la banda G y a la banda D de las películas SWCNT HiPco-Ucf y las de las series SWCNT-A-Ucf y SWCNT-N-Ucf.

	Frecuencia banda G, cm^{-1}	I_D/I_G
SWCNT-Ucf	1592	0,09
SWCNT-A1-Ucf	1593	0,06
SWCNT-A2-Ucf	1593	0,06
SWCNT-A3-Ucf	1593	0,07
SWCNT-A4-Ucf	1592	0,07
SWCNT-N1-Ucf	1595	0,14
SWCNT-N2-Ucf	1595	0,17
SWCNT-N3-Ucf	1598	0,31
SWCNT-N4-Ucf	1593	0,14

La relación de intensidad I_D/I_G aumentó con el tiempo de oxidación y la concentración de HNO_3 (Tabla 2.6.). Mayores defectos se obtienen en general con el tratamiento por HNO_3 . El tratamiento con ácido nítrico a reflujo dio mayor I_D/I_G que el método de

ultrasonidos. Comparando antes (Tabla 2.4.) y después de UCF (Tabla 2.6.), el valor de I_D/I_G disminuyó porque se eliminó el carbono amorfo.

Los tratamientos en aire y con ácido en SWCNT no solo crean defectos en la red sp^2 de los SWCNT, sino que también, inducen una funcionalización de la superficie, modificando sus propiedades electrónicas. Para analizar la modificación de las propiedades electrónicas, nos centramos en los cambios de la banda G con la funcionalización, ya que están relacionados con un proceso directo de transferencia de carga de electrones desde los SWCNT a los grupos funcionales anclados a los SWCNT.⁷⁴

El porcentaje de oxígeno se estudia como la suma de los porcentajes de todos los grupos oxigenados frente al porcentaje de C sp^2 obtenidos de las señales XPS de alta resolución del C1s (Figura 2.16.). Los cambios en el dopado de los SWCNT se puede estimar con la observación de los cambios en la frecuencia Raman de la banda G. En la Figura 2.21. se establece una relación entre el porcentaje de oxígeno que contienen las películas de SWCNT y el dopado resultante.

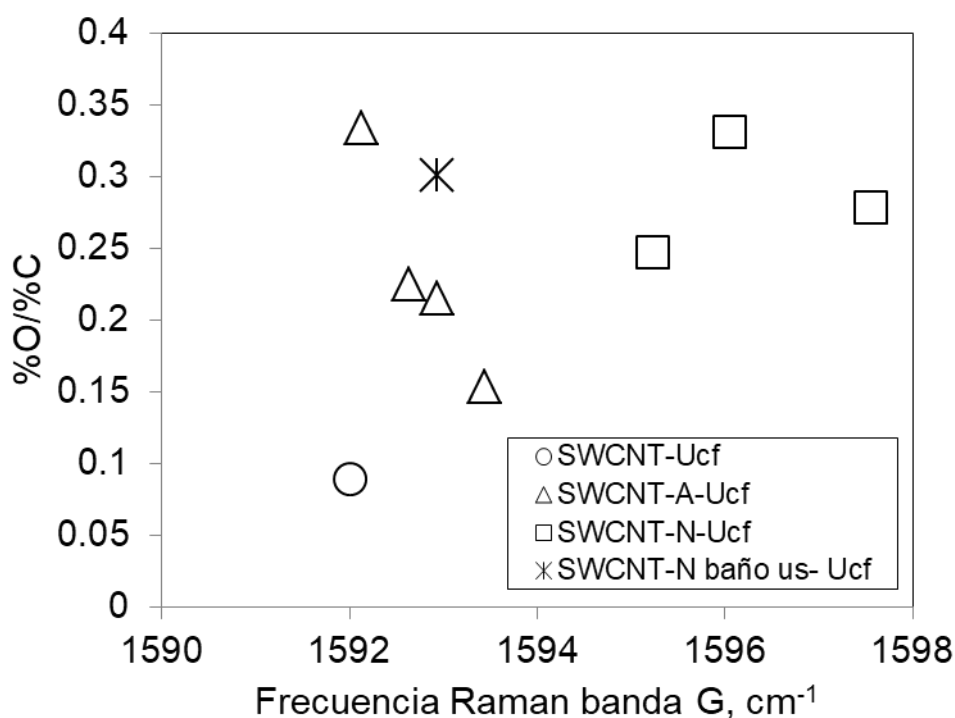


Figura 2.21. % O/ % C sp^2 analizado por XPS en función de los valores de frecuencia Raman de la banda G de las películas de SWCNT HiPco-Ucf (círculos), serie SWCNT-A-Ucf (triángulos), y serie SWCNT-N-Ucf (cuadrados).

En general, todas las películas preparadas con los SWCNT oxidados muestran mayor contenido de oxígeno. En particular, el porcentaje de oxígeno para el tratamiento con aire en fase gas y tratamiento con HNO_3 está en el mismo rango. Los tratamientos más fuertes son los que llevan a mayor contenido en oxígeno alcanzando máximos de 0,33% con SWCNT-A4-Ucf y SWCNT-N3-Ucf.

Sin embargo, el desplazamiento de la banda G es significativamente distinto si se usa el tratamiento por oxidación en aire o con HNO_3 . Mientras que la oxidación en fase gas apenas conlleva modificación en la frecuencia Raman, el tratamiento en fase líquida con HNO_3 da lugar a un fuerte desplazamiento de la banda G que indica cambios en los niveles de dopado, llegando a haber un desplazamiento hacia valores más altos de frecuencia de la banda G de hasta 6 cm^{-1} . Se puede controlar el nivel de dopado según el tratamiento ácido que se utilice (0, 1,5 o 10M).

A partir de este análisis comparativo, queda claro que la eficiencia de un método oxidativo dado y que las propiedades optoelectrónicas de los SWCNT resultantes son específicas para cada procesado. Si se necesitan SWCNT con altos niveles de contenido en oxígeno y modificaciones en los niveles de dopado las condiciones experimentales deberán ajustarse para cumplir con el requisito usando tratamientos de HNO_3 a reflujo. Si, por el contrario, se busca tener grupos funcionales oxigenados en la superficie de los SWCNT con menos defectos y sin modificar las propiedades electrónicas, es más conveniente usar la oxidación en aire.

2.5. Conclusiones

Se demuestra que la estrategia para oxidar SWCNT es crucial para preparar materiales funcionales con control de las propiedades electrónicas, coloidales y estructurales. Se han empleado varios métodos de uso común en SWCNT HiPco y, con los materiales en polvo resultantes se prepararon tintas y, posteriormente películas de SWCNT. El tratamiento térmico con aire en fase gas conduce a rendimientos más altos, SWCNT menos defectuosos y mayor contenido de oxígeno con grupos hidroxilo predominantes, mientras que el tratamiento con ácido nítrico conduce a dispersiones más estables, películas de SWCNT dopadas con niveles más altos y mayor contenido de grupos funcionales carbonilo y carboxilo.

2.6. Referencias

1. Jeongwoo, L.; Myunghun, K.; Chang Kook, H.; Sang Eun, S., Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents. *Measurement Science and Technology* **2007**, *18* (12), 3707.
2. Marega, R.; Accorsi, G.; Meneghetti, M.; Parisini, A.; Prato, M.; Bonifazi, D., Cap removal and shortening of double-walled and very-thin multi-walled carbon nanotubes under mild oxidative conditions. *Carbon* **2009**, *47* (3), 675-682.
3. Kierkowicz, M.; Pach, E.; Santidrián, A.; Sandoval, S.; Gonçalves, G.; Tobías-Rossell, E.; Kalbáč, M.; Ballesteros, B.; Tobias, G., Comparative study of shortening and cutting strategies of single-walled and multi-walled carbon nanotubes assessed by scanning electron microscopy. *Carbon* **2018**, *139*, 922-932.
4. Anson-Casaos, A.; Gonzalez-Dominguez, J. M.; Lafragueta, I.; Carrodegua, J. A.; Martinez, M. T., Optical absorption response of chemically modified single-walled carbon nanotubes upon ultracentrifugation in various dispersants. *Carbon* **2014**, *66*, 105-118.
5. Del Canto, E.; Flavin, K.; Movia, D.; Navio, C.; Bittencourt, C.; Giordani, S., Critical Investigation of Defect Site Functionalization on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (1), 67-74.
6. Bergeret, C.; Cousseau, J.; Fernandez, V.; Mevellec, J.-Y.; Lefrant, S., Spectroscopic Evidence of Carbon Nanotubes' Metallic Character Loss Induced by Covalent Functionalization via Nitric Acid Purification. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (42), 16411-16416.
7. Nagasawa, S.; Yudasaka, M.; Hirahara, K.; Ichihashi, T.; Iijima, S., Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2000**, *328* (4), 374-380.
8. Pacheco, F. G.; Cotta, A. A. C.; Gorgulho, H. F.; Santos, A. P.; Macedo, W. A. A.; Furtado, C. A., Comparative temporal analysis of multiwalled carbon nanotube oxidation reactions: Evaluating chemical modifications on true nanotube surface. *Applied Surface Science* **2015**, *357*, 1015-1023.
9. Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C., Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (50), 13838-13842.

10. Hodge, S. A.; Bayazit, M. K.; Coleman, K. S.; Shaffer, M. S. P., Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (12), 4409-4429.
11. Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y.-S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Fullerene Pipes. *Science* **1998**, *280* (5367), 1253-1256.
12. Levi, G.; Senneca, O.; Causà, M.; Salatino, P.; Lacovig, P.; Lizzit, S., Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS. *Carbon* **2015**, *90*, 181-196.
13. Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R. C., Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (10), 3439-3448.
14. Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Niyogi, S.; Rickard, S. M.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Haddon, R. C., Purity Evaluation of As-Prepared Single-Walled Carbon Nanotube Soot by Use of Solution-Phase Near-IR Spectroscopy. *Nano Letters* **2003**, *3* (3), 309-314.
15. Tian, Y.; Jiang, H.; Pfaler, J. v.; Zhu, Z.; Nasibulin, A. G.; Nikitin, T.; Aitchison, B.; Khriachtchev, L.; Brown, D. P.; Kauppinen, E. I., Analysis of the Size Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Optical Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (7), 1143-1148.
16. Goak, J. C.; Lee, H. S.; Han, J. H.; Park, J.-Y.; Seo, Y.; Kim, K. B.; Lee, N., New metric for evaluating the purity of single-walled carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared absorption spectroscopy. *Carbon* **2014**, *75*, 68-80.
17. Attal, S.; Thiruvengadathan, R.; Regev, O., Determination of the Concentration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions Using UV-Visible Absorption Spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2006**, *78* (23), 8098-8104.
18. Meng, J.; Yang, M.; Song, L.; Kong, H.; Wang, C. Y.; Wang, R.; Wang, C.; Xie, S. S.; Xu, H. Y., Concentration control of carbon nanotubes in aqueous solution and its influence on the growth behavior of fibroblasts. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, *71* (1), 148-153.
19. Ansón-Casaos, A.; González-Domínguez, J. M.; Lafragüeta, I.; Carrodegua, J. A.; Martínez, M. T., Optical absorption response of chemically modified single-

walled carbon nanotubes upon ultracentrifugation in various dispersants. *Carbon* **2014**, *66*, 105-118.

20. Coleman, J. N., Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (23), 3680-3695.

21. Sun, Z.; Nicolosi, V.; Rickard, D.; Bergin, S. D.; Aherne, D.; Coleman, J. N., Quantitative Evaluation of Surfactant-stabilized Single-walled Carbon Nanotubes: Dispersion Quality and Its Correlation with Zeta Potential. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (29), 10692-10699.

22. Badaire, S.; Poulin, P.; Maugey, M.; Zakri, C., In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering. *Langmuir* **2004**, *20* (24), 10367-10370.

23. Green, M. J., Analysis and measurement of carbon nanotube dispersions: nanodispersion versus macrodispersion. *Polymer International* **2010**, *59* (10), 1319-1322.

24. Malvern, I., Zetasizer nano series - user manual. *Malvern Instruments* **2008**.

25. Ramanathan, T.; Fisher, F. T.; Ruoff, R. S.; Brinson, L. C., Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (6), 1290-1295.

26. Shulga, Y. M.; Tien, T.-C.; Huang, C.-C.; Lo, S.-C.; Muradyan, V. E.; Polyakova, N. V.; Ling, Y.-C.; Loutfy, R. O.; Moravsky, A. P., XPS study of fluorinated carbon multi-walled nanotubes. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2007**, *160* (1), 22-28.

27. Chen, R. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Dai, H., Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (16), 3838-3839.

28. Maldonado, S.; Morin, S.; Stevenson, K. J., Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon* **2006**, *44* (8), 1429-1437.

29. Thomsen, C.; Reich, S., Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In *Light Scattering in Solid IX*, Cardona, M.; Merlin, R., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 115-234.

30. Vibrations in sp² Nanocarbons. In *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*.

31. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R., Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon* **2002**, *40* (12), 2043-2061.
32. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y., Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, *103* (1), 2555-2558.
33. Araujo, P. T.; Pesce, P. B. C.; Dresselhaus, M. S.; Sato, K.; Saito, R.; Jorio, A., Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2010**, *42* (5), 1251-1261.
34. Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Williams, K. A.; Fang, S.; Subbaswamy, K. R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. *Science* **1997**, *275* (5297), 187-191.
35. Nikolić, B.; Milošević, I.; Damnjanović, M., Raman Intensities of Totally Symmetrical Modes of Homogeneously Deformed Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (35), 20576-20584.
36. Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G.; Hanlon, E. B.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman modes of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B* **1998**, *58* (24), R16016-R16019.
37. Maultzsch, J.; Reich, S.; Thomsen, C., Chirality-selective Raman scattering of the G^{D} mode in carbon nanotubes. *Physical Review B* **2001**, *64* (12), 121407.
38. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Pimenta, M. A., Resonance Raman spectroscopy in one-dimensional carbon materials. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2006**, *78*, 423-439.
39. Georgakilas, V.; Gournis, D.; Tzitzios, V.; Pasquato, L.; Guldi, D. M.; Prato, M., Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17* (26), 2679-2694.
40. Helveg, S.; López-Cartes, C.; Sehested, J.; Hansen, P. L.; Clausen, B. S.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K., Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature* **2004**, *427*, 426.
41. Wepasnick, K. A.; Smith, B. A.; Schrote, K. E.; Wilson, H. K.; Diegelmann, S. R.; Fairbrother, D. H., Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon* **2011**, *49* (1), 24-36.

42. Kierkowicz, M.; Pach, E.; Santidrián, A.; Tobías-Rossell, E.; Kalbáč, M.; Ballesteros, B.; Tobias, G., Effect of Steam-Treatment Time on the Length and Structure of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotubes. *ChemNanoMat* **2016**, 2 (2), 108-116.
43. Zhang, M.; Li, J., Carbon nanotube in different shapes. *Materials Today* **2009**, 12 (6), 12-18.
44. Yaya, A.; Ewels, C. P.; Wagner, P.; Suarez-Martinez, I.; Gebramariam Tekley, A.; Rosgaard Jensen, L., Purification of single-walled carbon nanotubes. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2011**, 54 (1), 10401.
45. Fu, X.; Wang, J.; Ding, J.; Wu, H.; Dong, Y.; Fu, Y., Quantitative evaluation of carbon nanotube dispersion through scanning electron microscopy images. *Composites Science and Technology* **2013**, 87, 170-173.
46. Mases, M.; Noë, M.; Mercier, G.; Dossot, M.; Vigolo, B.; Mamane, V.; Fort, Y.; Soldatov, A. V.; McRae, E., Effects on Raman spectra of functionalisation of single walled carbon nanotubes by nitric acid. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2011**, 248 (11), 2552-2555.
47. Tchoul, M. N.; Ford, W. T.; Lolli, G.; Resasco, D. E.; Arepalli, S., Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2007**, 19 (23), 5765-5772.
48. Lachman, N.; Sui, X.; Bendikov, T.; Cohen, H.; Wagner, H. D., Electronic and mechanical degradation of oxidized CNTs. *Carbon* **2012**, 50 (5), 1734-1739.
49. Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H., Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis* **1981**, 3 (5), 211-225.
50. Utsumi, S.; Honda, H.; Hattori, Y.; Kanoh, H.; Takahashi, K.; Sakai, H.; Abe, M.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K., Direct Evidence on C–C Single Bonding in Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (15), 5572-5575.
51. Giordani, S.; Colomer, J.-F.; Cattaruzza, F.; Alfonsi, J.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Bonifazi, D., Multifunctional hybrid materials composed of [60]fullerene-based functionalized-single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2009**, 47 (3), 578-588.
52. Jorio, M. S.; Saito, R.; Dresselhaus, G., In *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Sons, J. W., Ed. 2011.

53. Shin, H.-J.; Kim, S. M.; Yoon, S.-M.; Benayad, A.; Kim, K. K.; Kim, S. J.; Park, H. K.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H., Tailoring Electronic Structures of Carbon Nanotubes by Solvent with Electron-Donating and -Withdrawing Groups. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (6), 2062-2066.
54. Voggu, R.; Rout, C. S.; Franklin, A. D.; Fisher, T. S.; Rao, C. N. R., Extraordinary Sensitivity of the Electronic Structure and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes to Molecular Charge-Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (34), 13053-13056.
55. Rao, C. N. R.; Voggu, R., Charge-transfer with graphene and nanotubes. *Materials Today* **2010**, *13* (9), 34-40.
56. Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Bandow, S.; Thess, A.; Smalley, R. E., Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature* **1997**, *388*, 257.
57. Venkateswaran, U. D.; Rao, A. M.; Richter, E.; Menon, M.; Rinzler, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C., Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure. *Physical Review B* **1999**, *59* (16), 10928-10934.
58. Loa, I., Raman spectroscopy on carbon nanotubes at high pressure. *Journal of Raman Spectroscopy* **2003**, *34* (7-8), 611-627.
59. Huang, F.; Yue, K. T.; Tan, P.; Zhang, S.-L.; Shi, Z.; Zhou, X.; Gu, Z., Temperature dependence of the Raman spectra of carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84* (7), 4022-4024.
60. Li, H. D.; Yue, K. T.; Lian, Z. L.; Zhan, Y.; Zhou, L. X.; Zhang, S. L.; Shi, Z. J.; Gu, Z. N.; Liu, B. B.; Yang, R. S.; Yang, H. B.; Zou, G. T.; Zhang, Y.; Iijima, S., Temperature dependence of the Raman spectra of single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2000**, *76* (15), 2053-2055.
61. Fabbro, C.; Da Ros, T., Local “repristinization” of oxidized single-walled carbon nanotubes by laser treatment. *Carbon* **2014**, *76*, 96-104.
62. Souza, N.; Zeiger, M.; Presser, V.; Mücklich, F., In situ tracking of defect healing and purification of single-wall carbon nanotubes with laser radiation by time-resolved Raman spectroscopy. *RSC Advances* **2015**, *5* (76), 62149-62159.
63. Song, J. Z.; Li, Y. H.; Du, F.; Xie, X.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A., Thermal analysis for laser selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117* (16), 5.

64. Mialichi, J. R.; Brasil, M. J. S. P.; Iikawa, F.; Veríssimo, C.; Moshkalev, S. A., Laser irradiation of carbon nanotube films: Effects and heat dissipation probed by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (2), 024904.
65. González-Domínguez, J. M.; Santidrián, A.; Criado, A.; Hadad, C.; Kalbáč, M.; Ros, T. D., Multipurpose Nature of Rapid Covalent Functionalization on Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (51), 18631-18641.
66. Maultzsch, J.; Reich, S.; Thomsen, C., Chirality-selective Raman scattering of the D mode in carbon nanotubes. *Physical Review B* **2001**, *64* (12), 121407.
67. Shanmugharaj, A. M.; Bae, J. H.; Lee, K. Y.; Noh, W. H.; Lee, S. H.; Ryu, S. H., Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites. *Composites Science and Technology* **2007**, *67* (9), 1813-1822.
68. Kundu, S.; Wang, Y.; Xia, W.; Muhler, M., Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (43), 16869-16878.
69. Cho, S.; Kikuchi, K.; Kawasaki, A., Radial followed by longitudinal unzipping of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **2011**, *49* (12), 3865-3872.
70. Ansón-Casaos, A.; González, M.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T., Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 7192-7198.
71. Shvartzman-Cohen, R.; Nativ-Roth, E.; Baskaran, E.; Levi-Kalisman, Y.; Szleifer, I.; Yerushalmi-Rozen, R., Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Polymers: the Role of Molecular and Colloidal Length Scales. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (45), 14850-14857.
72. Hu, H.; Yu, A.; Kim, E.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C., Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (23), 11520-11524.
73. Zhou, W.; Sasaki, S.; Kawasaki, A., Effective control of nanodefects in multiwalled carbon nanotubes by acid treatment. *Carbon* **2014**, *78*, 121-129.
74. Graupner, R., Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, *38* (6), 673-683.

3. FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE DE SWCNT CON REACCIONES POR SALES DE DIAZONIO: ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL DOPADO Y DE LA FOTOACTIVIDAD

3.1. Resumen

En este capítulo, se utiliza la funcionalización de SWCNT con reacciones por sales de diazonio. Se comprueba, mediante un nuevo método de espectroelectroquímica Raman *in situ*, que la transferencia de carga entre los SWCNT y los grupos funcionales depende de la naturaleza de los grupos funcionales anclados a las paredes de los SWCNT: el ácido bencenosulfónico muestra un efecto aceptor (dopado *p*-) y el del alcohol bencílico un efecto dador (dopado *n*-). Estos resultados fueron contrastados con cálculos realizados por la teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés de *density functional theory*). Además, se utilizaron los SWCNT funcionalizados covalentemente para preparar electrodos fotoactivos, demostrando que la fotocorriente catódica en una célula fotoelectroquímica puede ser modificada según el grupo funcional que se una a los SWCNT, siendo consistente esta modificación con el dopado proporcionado por los grupos funcionales. Este resultado muestra una estrategia química para controlar la respuesta de los SWCNT en posibles aplicaciones optoelectrónicas.

3.2. Introducción

Con el fin de aprovechar al máximo el potencial de los SWCNT en aplicaciones electrónicas, tales como sensores o dispositivos de energía,¹⁻⁴ en esta Tesis Doctoral se estudian varios métodos fisicoquímicos para procesar los SWCNT y modular sus propiedades optoelectrónicas. Entre los métodos posibles y eficientes de modificación, se encuentra la funcionalización covalente. La funcionalización covalente de los SWCNT permite modificar su estructura electrónica, como por ejemplo hemos visto con la funcionalización por grupos oxigenados. Los SWCNT poseen una versatilidad química que permite su reacción tanto con especies electrófilas deficientes en electrones (por ejemplo radicales, compuestos de carbeno o nitreno), como también con reactivos nucleófilos (por ejemplo metales alcalinos).⁵⁻⁷ La mayoría de los procedimientos de funcionalización química son sensibles a las propiedades electrónicas de los SWCNT y a su vez pueden provocar cambios significativos en las mismas. En la bibliografía se ha discutido cómo los SWCNT se pueden dopar selectivamente a través de la funcionalización, en la cual los electrones o los huecos se introducen en su estructura electrónica DOS mediante la interacción con los grupos dadores o aceptores de electrones, respectivamente.⁸⁻¹¹

Si tuviésemos que elegir un tipo particular de química covalente aplicada a los SWCNT como la metodología más útil y versátil para lograr el dopado químico, sería sin duda las reacciones basadas en sales de diazonio (ver esquema de reacción en Figura 1.16. Capítulo 1 Introducción).^{8, 12, 13} Éstas han sido ampliamente utilizadas no sólo para alterar la estructura electrónica de los SWCNT, sino también para introducir grupos funcionales en las paredes de los SWCNT con múltiples posibilidades de anclaje (ortogonalización).¹⁴ Recientemente, las funcionalizaciones químicas por sales de diazonio de los SWCNT se está utilizando para la creación de defectos cuánticos brillantes y fluorescentes. Algunos estudios han mostrado que varias características de fotoluminiscencia de los SWCNT (como energía de emisión, brillo máximo, etc.) pueden modificarse químicamente mediante la extracción / inserción de sustituyentes en el grupo funcional arilo.¹⁵⁻¹⁶ Incluso se ha demostrado que los SWCNT pueden fotoexcitarse para acelerar la funcionalización de SWCNT por sales de diazonio.¹⁷

Debido a las modificaciones de la estructura electrónica de los SWCNT que se llevan a cabo por medio de la química del diazonio o cualquier otra estrategia de funcionalización covalente, es necesario encontrar métodos para identificar la naturaleza del dopado (negativo, *n*- o positivo, *p*-). Estos cambios en el nivel de Fermi se pueden investigar mediante medidas de transporte electrónico¹⁸⁻¹⁹ o medidas de energía termoeléctrica,²⁰⁻²¹ que se realizan con equipos no convencionales. Las técnicas ópticas, como la fluorescencia en el infrarrojo cercano y la excitación por fotoluminiscencia, aunque son muy apropiadas, sólo proporcionan información a partir de muestras de SWCNT individualizados, que a menudo es inviable conseguir.²²⁻²³ Por el contrario, la espectroscopía Raman es una técnica no destructiva y rápida, que requiere una preparación relativamente simple y es muy sensible a los cambios en las propiedades físicas y químicas de los SWCNT por lo que se emplea habitualmente para estudios de dopado en SWCNT basándose en los cambios de la banda G.²⁴⁻²⁵ Sin embargo, estos cambios en la banda G a veces enmascaran por otros efectos, como la tensión de la red sp^2 . Además, la frecuencia de la banda G depende del diámetro de los tubos, por lo que, en los haces de los SWCNT no se puede extraer la información correspondiente a los SWCNT individuales.²⁶⁻²⁸ Debido a todo esto, es necesaria la búsqueda de métodos alternativos para determinar la diferenciación cualitativa entre el dopado *n*- y *p*- inducido por la funcionalización. Un método viable para abordar esta tarea es la espectroelectroquímica Raman *in situ*, ya que permite seguir los cambios en los espectros Raman de SWCNT durante el dopado en un amplio rango de potencial de manera precisa y reproducible.²⁹⁻³²

En el presente capítulo, se utiliza en la química de diazonio para obtener un alto grado de funcionalización y minimizar la oligomerización de las especies reactivas.³³ Después, se utiliza la espectroelectroquímica Raman *in situ* para investigar los modos de respiración radial (RBM) de los espectros Raman y evaluar la estructura electrónica de los agregados de SWCNT funcionalizados covalentemente. La metodología propuesta permite distinguir inequívocamente entre el dopado químico *p*- y *n*-. Los resultados experimentales fueron apoyados por cálculos DFT. Además, se prepararon películas con los SWCNT de partida y los funcionalizados que se utilizaron como electrodos en una celda fotoelectroquímica. Los cambios en las fotocorrientes de los electrodos de SWCNT están correlacionados con el tipo de dopado inducido por el grupo funcional específico unido covalentemente a los SWCNT.

3.3.Sección experimental

3.3.1. Materiales

Los SWCNT HiPco (diámetro 0,8 - 1,2 nm, longitud 1 μm , masa residual TGA < 35% en forma de Fe_2O_3) fueron comprados a Nanointegris (Boisbriand, Canada).

El resto de reactivos fueron SDS (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98.5\%$), ácido sulfanílico (Fluka AG-Buchs SG, pureza > 99%), alcohol 4-aminobencílico (Sigma-Aldrich, pureza 99,8%), nitrito de isopentilo (Alfa Aesar, pureza del 97%, estabilizado con 0,2% de carbonato de sodio anhidro. Los disolventes fueron de alto grado de pureza (> 98%) y se adquirieron en Sigma-Aldrich o Alfa Aesar.

3.3.2. Funcionalización de SWCNT con sales de diazonio

Los SWCNT HiPco de partida se purificaron con disolventes orgánicos para eliminar la humedad y parte de sus impurezas sólidas. El proceso se realizó mediante la dispersión de los SWCNT en tolueno ($\sim 35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) por medio de un baño de ultrasonidos suave seguido de agitación magnética durante la noche a temperatura ambiente. Luego, algunas impurezas aparecieron en forma de un aceite de naranja, que se eliminaron por decantación. La pasta de SWCNT se filtró a vacío (membrana Omnipore, tamaño de poro 0,45 μm) y el proceso se repitió con N, N-dimetilformamida (DMF) y metanol. Finalmente, los SWCNT se lavaron con éter dietílico, se molieron en mortero y se secaron a vacío.³³

La funcionalización por adición de radicales basada en reacciones con sales de diazonio¹² (Figura 1.16. Capítulo 1 Introducción) comienza con la reacción del nitrito orgánico con la correspondiente anilina que se quiere anclar a la pared de los SWCNT (Figura 3.1.).

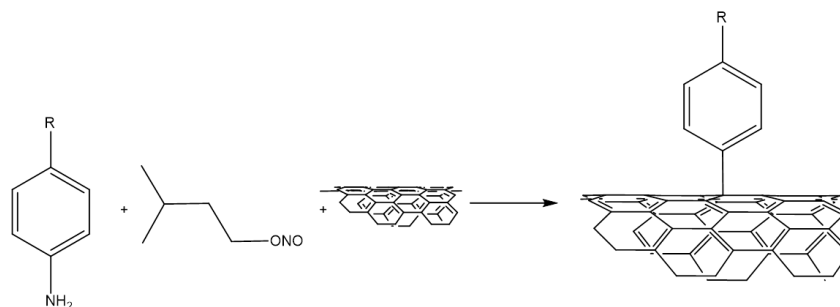


Figura 3.1. Esquema de reacción de diazonio.

Para ello, los SWCNT se dispersaron en DMF, con ayuda de un baño de ultrasonidos (5-10 minutos) en concentración $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Luego, se incorporaron 1,2 equivalentes por mol de C de la anilina correspondiente (la muestra A-SWCNT se funcionalizó usando ácido 4-aminobencenosulfónico y B-SWCNT con 4-aminobencilalcohol), y el sistema se estabilizó a 80°C . Posteriormente, se incorporaron gota a gota 3,2 equivalentes de nitrito de isopentilo por equivalente de anilina en el sistema, y la mezcla se dejó reaccionar a 80°C durante 1 h. En la Figura 3.2. se observa un matraz sin SWCNT solo con la anilina y el nitrito de isopentilo disueltos en DMF y llevados a 80°C durante 1 h como reacción de control (matraz izquierdo) en el que se ve que la reacción no tiene lugar y otro con los reactivos necesarios junto con SWCNT (matraz de la derecha) que da lugar a la reacción de las sales de diazonio con los SWCNT.



Figura 3.2. Reacción con sales de diazonio a la izquierda reacción de control sin SWCNT y a la derecha reacción de SWCNT con sales de diazonio.

Luego se filtró todo el medio de reacción (membrana Omnipore de $0,1 \mu\text{m}$) y se lavó con DMF hasta que el filtrado fue incoloro. Los SWCNT funcionalizados (A-SWCNT y B-SWCNT) se volvieron a dispersar a $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ alternativamente en DMF, agua y metanol y se

filtraron varias veces. Finalmente, la muestra sólida filtrada se lavó en el propio filtro con éter dietílico y se dejó secar a temperatura ambiente al vacío.

3.3.3. Técnicas de caracterización.

TGA

Debido a que los SWCNT tienen temperaturas altas de descomposición, comparándolo con las moléculas adsorbidas o los grupos funcionales anclados en sus paredes mediante funcionalización química, el análisis de TGA puede ser utilizado para estimar el grado de purificación de los SWCNT, así como el grado de funcionalización.³⁴⁻³⁵

El TGA se registró en un equipo TGA Q500 (instrumentos TA) bajo un flujo de N₂ (90 mL·min⁻¹) siguiendo un programa de temperatura que consistió en el equilibrio isotérmico de la muestra a 100 °C durante 20 minutos, seguido de una rampa de 10 °C·min⁻¹ a 800 °C. Se colocó 1-2 mg de los materiales en el recipiente de la muestra.

Espectroscopía de absorción

Las medidas espectroscópicas UV/Vis se realizaron utilizando un equipo Shimadzu UV-2401PC en cubetas de cuarzo con una longitud de recorrido de 1 cm.

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se adquirieron utilizando un espectrómetro Raman LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon), provisto de energías de excitación láser de 2,33 eV (532 nm, láser Ar / Kr) y 1,96 eV (633 nm, He-Ne). Se utilizó un objetivo de 50x con un foco láser de aproximadamente 1 µm. La potencia del láser fue de 1 mW y la resolución espectral fue de ±1 cm⁻¹.

Para la determinación de las posiciones y las relaciones de intensidad, la banda G de los espectros Raman se ajustó mediante una línea de Breit-Wigner-Fano (BWF) y 2 funciones Lorentzianas (L1 y L2), que se asignaron respectivamente al modo LO de tubos metálicos (BWF), el modo TO de los tubos semiconductores (L1) y la combinación del modo TO de los tubos metálicos y el modo LO de los tubos semiconductores (L2). La banda D se ajustó mediante una línea Lorentziana (Figura 3.3.).

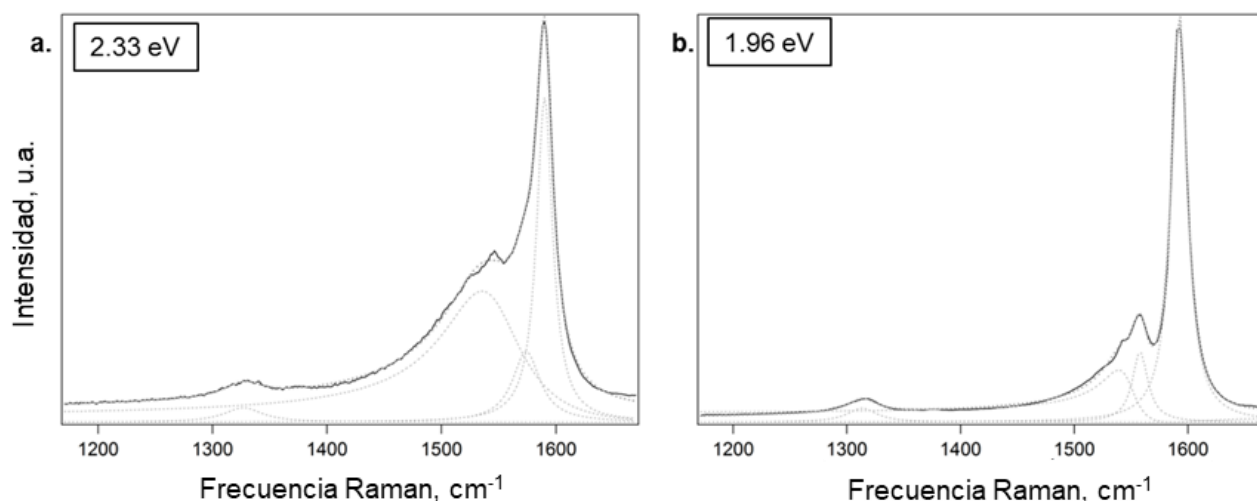


Figura 3.3. Espectros Raman de los SWCNT en la región de la banda D y la banda G excitados por a. 2,33 y b. 1,96 eV. La banda G se ajusta con 2 líneas Lorentzianas y 1 BWF y la banda D con 1 línea Lorentzian. Las curvas grises punteadas corresponden a los componentes ajustados y a una suma de ellos.

Espectroelectroquímica Raman *in situ*

El nivel de dopado puede ser modulado aplicando potencial. El proceso de carga electroquímica se explica usando un modelo de condensador de doble capa donde los SWCNT son el electrodo de trabajo y la carga es inyectada dentro de los SWCNT mientras los iones del electrolito compensan la carga. De esta forma los huecos o los electrones extra son insertados en los SWCNT causando cambios en la estructura electrónica y estos cambios son seguidos por espectroscopía Raman (espectroelectroquímica Raman *in situ*). Cuando variamos el potencial, la carga se transfiere y lleva a un desplazamiento del E_F . Cuando se aplican potenciales positivos, el E_F es desplazado hacia abajo (dopado *p*, introducir agujeros en la π -band). Lo contrario ocurre cuando se aplican potenciales negativos. Entonces, la técnica de espectroelectroquímica Raman *in situ* permite el estudio de los cambios en las propiedades electrónicas de los SWCNT durante los procesos de transferencia de carga.^{36 30-32}

Para la espectroelectroquímica Raman *in situ* se montó la celda electroquímica de tres electrodos (Figura 3.4.) en una cámara en atmósfera inerte. El electrodo de trabajo (WE de las siglas en inglés de *working electrode*) se preparó depositando SWCNT en un cable platino (Pt) por goteo de una dispersión de SWCNT en metanol. Se utilizó otro hilo Pt como contraelectrodo (CE de las siglas en inglés de *counter electrode*) y un cable de plata (Ag) como electrodo de referencia (RE de las siglas en inglés de *reference electrode*).

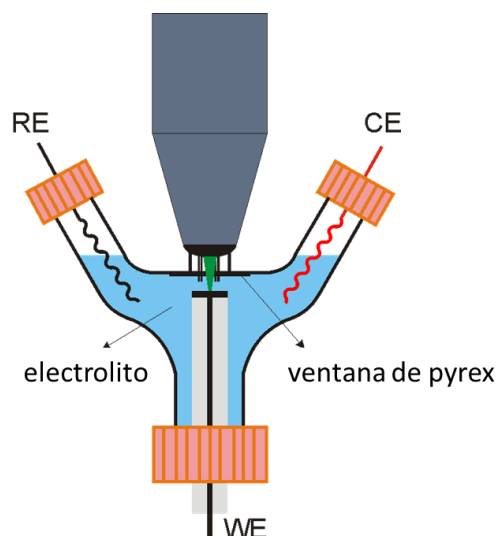


Figura 3.4. Esquema celda para realizar las medidas de espectroelectroquímica Raman in situ.

La calibración para el electrodo de referencia de Ag se realizó mediante voltamperometría cíclica (CV de las siglas en inglés *cyclic voltammetry*) utilizando el par redox ferrocenio/ferroceno (Fc^+/Fc) como estándar interno debido a su comportamiento reversible ideal, siendo el potencial del par Fc^+/Fc vs. electrodo Ag:

$$E_{\text{Fc Fc}^+}(\text{Pt}) - E_{\text{Ag}} = +540 \text{ mV}$$

Posteriormente, se calcula que el potencial del electrodo de referencia de Ag es de -126 mV en comparación con el electrodo de referencia Ag / AgCl (3 M KCl).

$$E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ag AgCl}} = -126 \text{ mV}$$

La solución de electrolito utilizada fue 0,2 M LiClO_4 (Sigma Aldrich) disuelta en acetonitrilo seco (AcCN). Se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT (Ecochemie). El potencial se varió hasta $\pm 1,5$ V en pasos de 0,1 V, y los espectros Raman se adquirieron en cada potencial aplicado.

Modelización teórica

Los modelos teóricos utilizados en esta sección han sido construidos a partir de datos experimentales (información en Sección 3.4. Resultados y discusión). Según los resultados obtenidos por TGA, el radio de los átomos de C funcionalizados frente al número total de átomos de C del SWCNT es 1/166 y 1/180, respectivamente para A-SWCNT y B-SWCNT. En este contexto, la longitud del parámetro de red a , que define las condiciones periódicas del

SWCNT y el número de átomos de C en la celda unidad, ha sido elegida de tal modo que el radio de átomos funcionalizados sea similar al valor obtenido experimentalmente. En este caso, estas longitudes son iguales a $a = 21,3 \text{ \AA}$ y $a = 12,78 \text{ \AA}$ para la familia de SWCNT (9,0) y (15,0), respectivamente. Como resultado, el radio de funcionalización empleado en estos modelos es 1/180 para ambas familias (utilizando un átomo de C funcionalizado por celda unidad). La Figura 3.5. muestra las estructuras resultantes para la familia de SWCNT (9,0) de partida y funcionalizados. De la misma forma que en trabajos anteriores,³⁷ el nivel de Fermi del SWCNT coincide con la energía de Dirac, que se define como la semisuma de la banda de conducción máxima y la banda de valencia mínima.

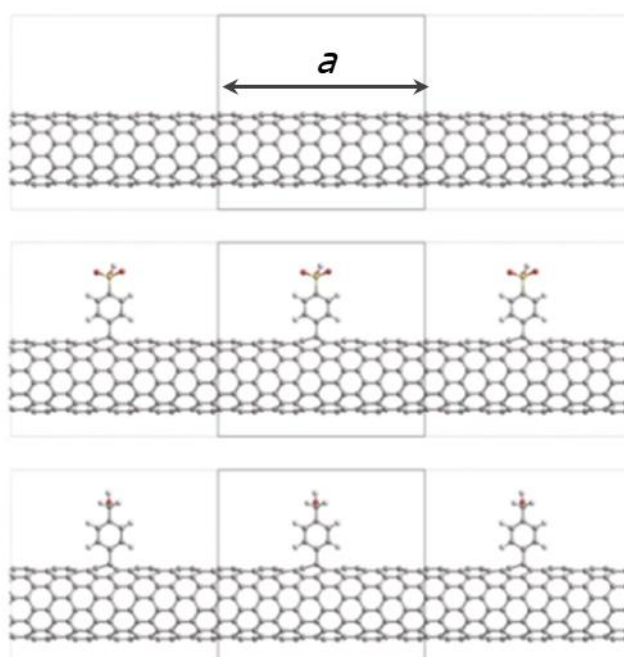


Figura 3.5. Vista lateral de la celda unidad utilizada en los modelos de SWCNT (arriba), A-SWCNT (centro) y B-SWCNT (abajo), para la quiralidad (9,0).

La descripción de las propiedades electrónicas de los SWCNT ha sido realizada mediante el programa CRYSTAL09.³⁸ La elección de este programa se basa en dos razones principales: la posibilidad de aplicar condiciones periódicas en una sola dirección (la dirección a en nuestro caso), lo que es necesario para describir propiamente las vHS; y el uso de funciones híbridas que proporcionan una buena estimación de la banda prohibida para estos sistemas. Es importante resaltar que no existen grandes diferencias en las propiedades electrónicas entre las estructuras optimizadas con el programa SIESTA y las estructuras optimizadas con CRYSTAL (Figura 3.6.). Respecto a los detalles computacionales, hemos utilizado los mismos parámetros que los empleados en un trabajo anterior,³⁹ que está basado también en el dopado de SWCNT.

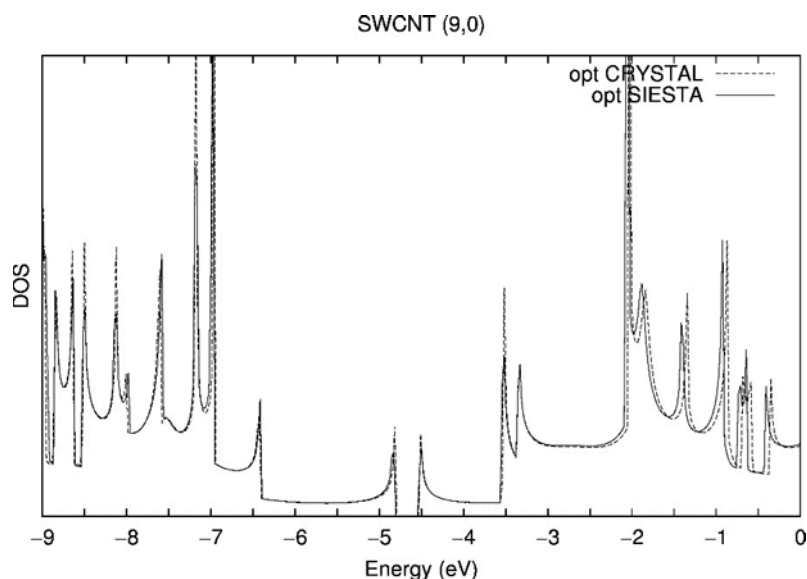


Figura 3.6. DOS del SWCNT (9,0) para la estructura optimizada con SIESTA (línea continua) y CRISTAL (línea discontinua).

Fotoelectroquímica

Los experimentos fotoelectroquímicos se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N (Ecochemie). Las CV se llevaron a cabo bajo nitrógeno en una celda de tres electrodos utilizando LiClO_4 0,1 M (Sigma Aldrich) en acetonitrilo seco como electrolito soporte. Se utilizaron grafito y Ag/AgCl como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. El electrodo de trabajo se preparó por pulverización de 1 mL de las dispersiones SWCNT ($0,02 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) sobre sustratos FTO comerciales (Solems S.A., Francia) cubriendo un área de 1 cm^2 . Las muestras se iluminaron a través de una ventana de cuarzo con una lámpara de arco de 150 Xe (simulador solar LOT-Oriel 1.5 AM, GmbH, Alemania) y potencia $300 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Figura 3.7.). La CV de encendido y apagado (velocidad de barrido de $0,002 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) se llevó a cabo interrumpiendo intermitentemente el paso del haz de luz con una frecuencia de alrededor de 0,03 Hz.



Figura 3.7. Dispositivo experimental para los experimentos fotoelectroquímicos: celda de tres electrodos y lámpara.

3.4.Resultados y discusión

3.4.1. Funcionalización de los SWCNT.

En primera instancia el grado de funcionalización en SWCNT fue evaluado por TGA (Figura 3.8.).

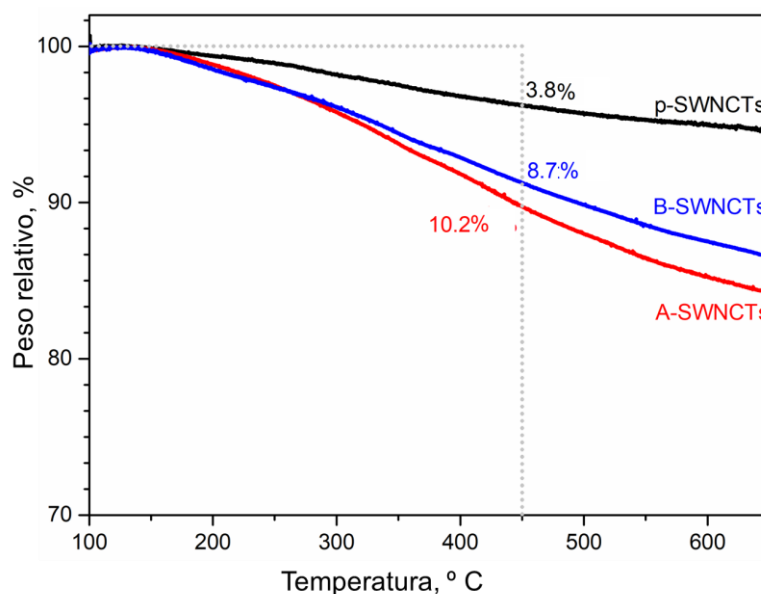


Figura 3.8. TGA en atmósfera N_2 para SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja) y B-SWCNT (línea azul) en el rango de 100-650°C. Las líneas de puntos delimitan el rango en el que se consideran las pérdidas de peso para los cálculos.

Los grupos funcionales se cuantificaron de la siguiente manera:

$$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{L(\%) \cdot 10^4}{M_w (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

donde L_p corresponde a la pérdida de peso observada a 450°C (en %) y M_w al peso molecular de los grupos desorbidos de las paredes de SWCNT. El factor de conversión (10^4) proporciona datos en unidades de $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$.³³

Además, se empleó otra fórmula para estimar el grado de funcionalización en términos del número de grupos funcionales por cada X átomos de carbono en los SWCNT ($1/X$):

$$1/X = \frac{WL(\%) \cdot 12 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{R(\%) \cdot M_w (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \quad \text{Ecuación 3.2.}$$

donde X representa el número de átomos de carbono en el SWCNT por grupo funcional covalente, WL (%) es la pérdida de peso en el rango de 100-650 °C, R (%) es la masa residual a 450 °C en la gráfica TGA y M_w es el peso molecular de los grupos desorbidos.³³ Este cálculo considera la aproximación de que las muestras SWCNT están totalmente constituidas por carbono. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.1. La principal conclusión extraída del análisis TGA es que ambos grupos funcionales (ácido bencenosulfónico A-SWCNT y alcohol bencílico B-SWCNT) cubren de forma similar las paredes laterales de los SWCNT. Al tener un grado de funcionalización tan similar, las discusiones adicionales sobre las diferencias observadas entre ambos SWCNT funcionalizados no deben atribuirse a una cobertura de grupo funcional diferente.

Tabla 3.1. Grado de funcionalización calculado a partir de TGA.

	A-SWCNT	B-SWCNT
$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	407	457
$1/X$	184	166

Las reacciones de funcionalización pueden afectar fuertemente algunas de las propiedades optoelectrónicas de los SWCNT, como a su espectro de absorción UV/Vis (Figura 3.9.).

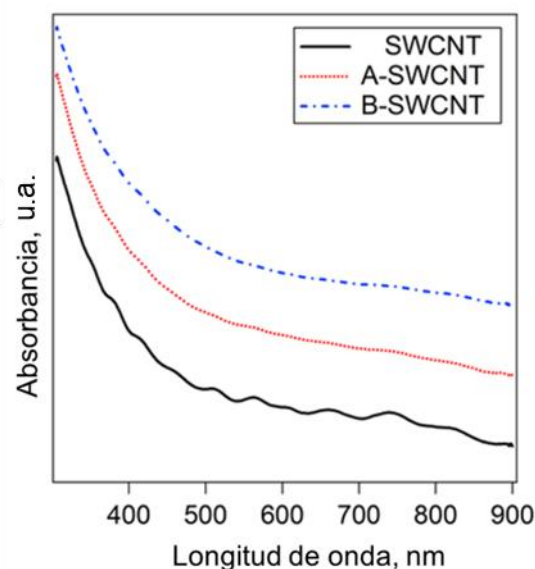


Figura 3.9. Espectro de absorción UV-Vis de SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja punteada) y B-SWCNT (línea azul discontinua).

De hecho, las reacciones de diazonio de los SWCNT con ácido 4-aminobenzenosulfónico y con alcohol bencílico, que resultan en A-SWCNT y B-SWCNT, respectivamente, causan atenuación en la intensidad de las bandas de absorción de SWCNT.

3.4.2. Espectroscopía Raman

Se realizaron medidas de espectroscopía Raman en condiciones ambientales para la evaluación de los efectos de la funcionalización covalente a las propiedades optoelectrónicas de A-SWCNT y B-SWCNT en comparación con los SWCNT de partida (Figura 3.10.). Se estudian las bandas más intensas de los espectros de SWCNT: RBM, banda G y banda D.

En los RBM todos los átomos de carbono de SWCNT vibran radialmente en fase. Las señales RBM se encuentran entre 120 y 350 cm^{-1} y su frecuencia es inversamente proporcional al diámetro de los SWCNT (d_t).²⁴ En los recuadros mostrados en las Figura 3.10.a. y 3.10.b., se observan cambios en la intensidad y en la frecuencia del RBM debido a la funcionalización química. Todas las bandas RBM de los SWCNT funcionalizados muestran una atenuación o amplificación de la señal de intensidad en comparación con los SWCNT de partida. Principalmente los SWCNT con carácter metálico presentan modificaciones en la intensidad de RBM (región amarilla E_{11}^M) después de la funcionalización, en concordancia con estudios previos.^{8, 33}

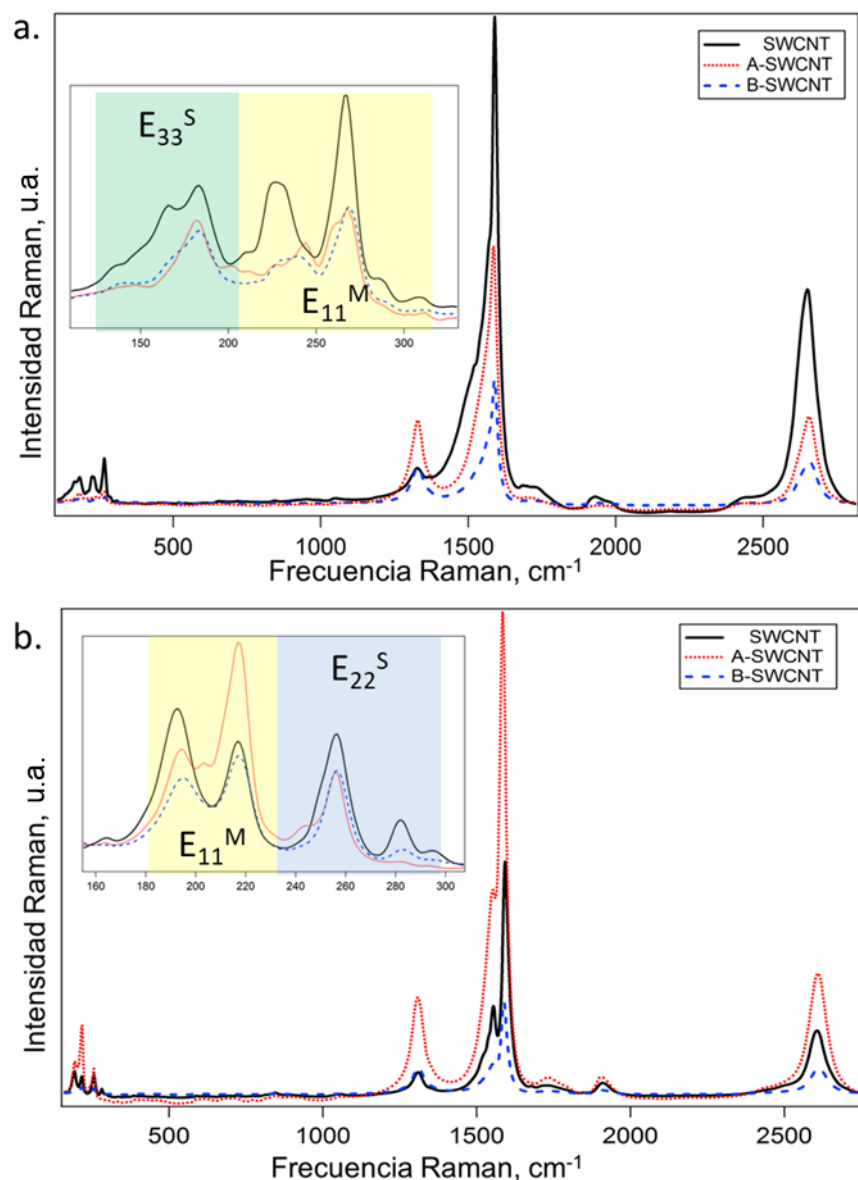


Figura 3.10. Espectros Raman generales y región RBM amplificada (recuadro) de SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja punteada), B-SWCNT (línea discontinua azul) excitados por diferentes líneas láser: a. 2,33 eV y b. 1,96 eV. En la región RBM (recuadro), las zonas verde, amarilla y azul corresponden a las transiciones electrónicas E_{33}^S , E_{11}^M y E_{22}^S , respectivamente. Cada espectro es un promedio basado en 49 (2,33 eV) y 900 espectros (1,96 eV) medidos en diferentes puntos.

Los modos tangenciales son las señales más intensas en los espectros de SWCNT y forman la banda G, que está relacionada con el estiramiento del enlace C-C en el plano, alrededor de 1590 cm^{-1} . La forma de la línea de la banda G proporciona información adicional sobre los SWCNT metálicos y semiconductores en resonancia.²⁴ Con los láseres de 2,33 eV y 1,96 eV, la banda G es bastante simétrica, lo que indica que la mayoría de los SWCNT en resonancia son semiconductores.⁴⁰ La intensidad y posición de la banda G se ven modificadas con la

funcionalización (Tabla 3.2.). Esto podría indicar cambios en la estructura electrónica, en el dopado o en las condiciones de resonancia de los SWCNT.²⁷

Además, los espectros SWCNT presentados en la Figura 3.10. revelan información sobre defectos estructurales.²⁴ La banda D se observa a 1329 y 1312 cm^{-1} utilizando como energías de excitación 2,33 y 1,96 eV, respectivamente. La intensidad de la banda D depende de la energía del láser y también se correlaciona con el grado de funcionalización,^{33,41} que aumenta con la funcionalización debido a la formación de defectos sp^3 en la superficie del SWCNT, donde el grupo funcional se une covalentemente a la pared de los SWCNT (Tabla 3.2.).

Tabla 3.2. El cambio de banda G y la relación de intensidad I_D/I_G de los SWCNT, A-SWCNT y B-SWCNT.

	2,33 eV		1,96 eV	
	Frecuencia Raman banda G (cm^{-1})	I_D/I_G	Frecuencia Raman banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
SWCNT	1593	0,07	1593	0,09
A-SWCNT	1585	0,32	1585	0,20
B-SWCNT	1590	0,29	1588	0,28

3.4.3. Espectroelectroquímica Raman *in situ*

Para investigar en detalle los cambios inducidos en la estructura electrónica de los SWCNT durante la funcionalización, se empleó la espectroelectroquímica Raman *in situ*. Cuando se aplican potenciales positivos, de 0 V a + 1,5 V, en pasos de 0,1 V, el E_F se reduce (introduciendo huecos en la banda π). Ocurre lo contrario cuando se aplican potenciales negativos, de 0 V a – 1,5 V: la densidad electrónica aumenta debido al cambio ascendente en el E_F (introduciendo electrones en la banda π). De esta forma, cuando el E_F alcanza una vHs, la transición electrónica correspondiente se bloquea y la señal Raman se atenúa.

En este capítulo, se han estudiado los cambios de intensidad en la zona RBM de los espectros Raman con la funcionalización, teniendo en cuenta que la intensidad de RBM de los SWCNT es sensible al nivel de dopado.⁴²⁻⁴³ (Ver Figura 3.11., 3.12. y 3.13.). Se estudian las posiciones de las bandas de los RBM más intensas y se estiman los diámetros de los SWCNT en resonancia: ⁴⁴ 183 ($d_t = 1,33$ nm), 268 cm^{-1} ($d_t = 0,89$ nm) en el caso de la energía láser $E_{\text{laser}} = 2,33$ eV y 193 ($d_t = 1,24$ nm) y 257 cm^{-1} ($d_t = 0,93$ nm) a 1,96 eV de energía de excitación del láser.

Los cambios en la intensidad de los RBM proporcionan información de los distintos tipos de SWCNT presentes en las muestras, ya que cada banda en esta región, está asociada a SWCNT con diámetros específicos. Los tratamientos de funcionalización de los SWCNT conducen a variaciones en las intensidades de RBM en comparación con los SWCNT no funcionalizados. Debido a la dependencia del diámetro con la frecuencia RBM y la naturaleza resonante del proceso de dispersión Raman, las reacciones químicas que son sensibles al diámetro, así como a la estructura electrónica (metálica o semiconductora) de los SWCNT, pueden reaccionar específicamente con un tipo de SWCNT y eso reflejarse en la señal Raman. La reacción más estudiada a este respecto es la funcionalización covalente con sales de diazonio.⁸ La importancia reside en que Strano y col. pioneramente, demostraron que en estas reacciones se funcionalizan específicamente los SWCNT metálicos.

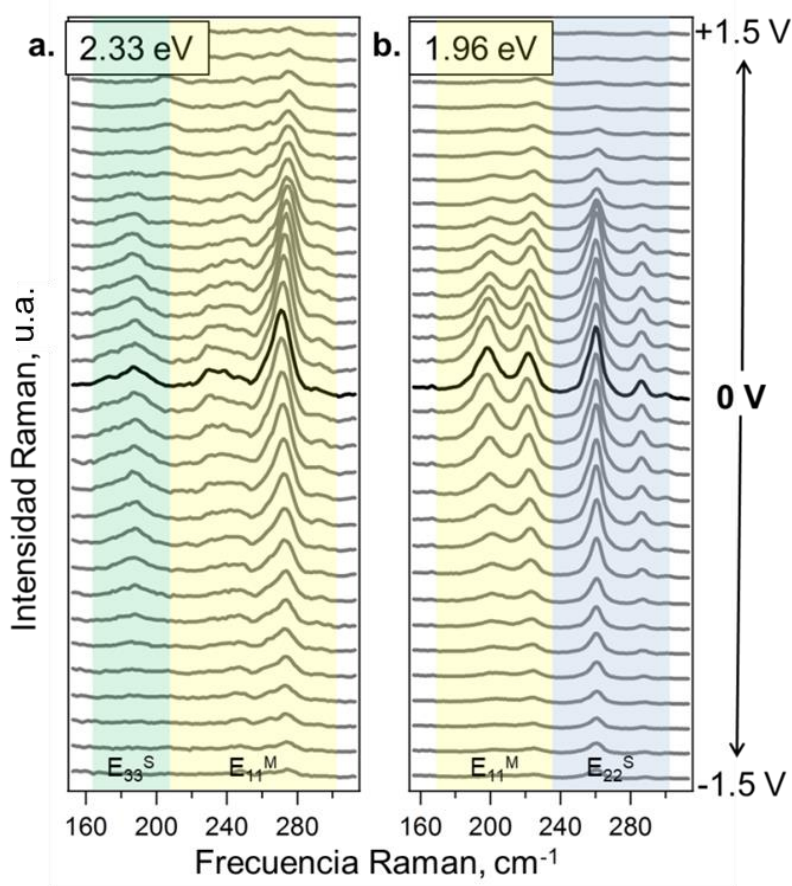


Figura 3.11. Espectros Raman de la muestra SWCNT de partida a diferentes potenciales en la región espectral RBM. El rango de potencial del electrodo es de -1,5 a +1,5 V vs Ag (de abajo hacia arriba). Los espectros en negro corresponden al potencial 0 V. El cambio de potencial electroquímico entre los espectros es de 0,1 V. Los espectros se adquirieron utilizando a. 2,33 y b. 1,96 eV energías de excitación láser. Las zonas verde, amarilla y azul corresponden a las regiones donde la energía de excitación láser utilizada coincide con las transiciones electrónicas E_{33}^S , E_{11}^M y E_{22}^S en los SWCNT medidos, respectivamente.

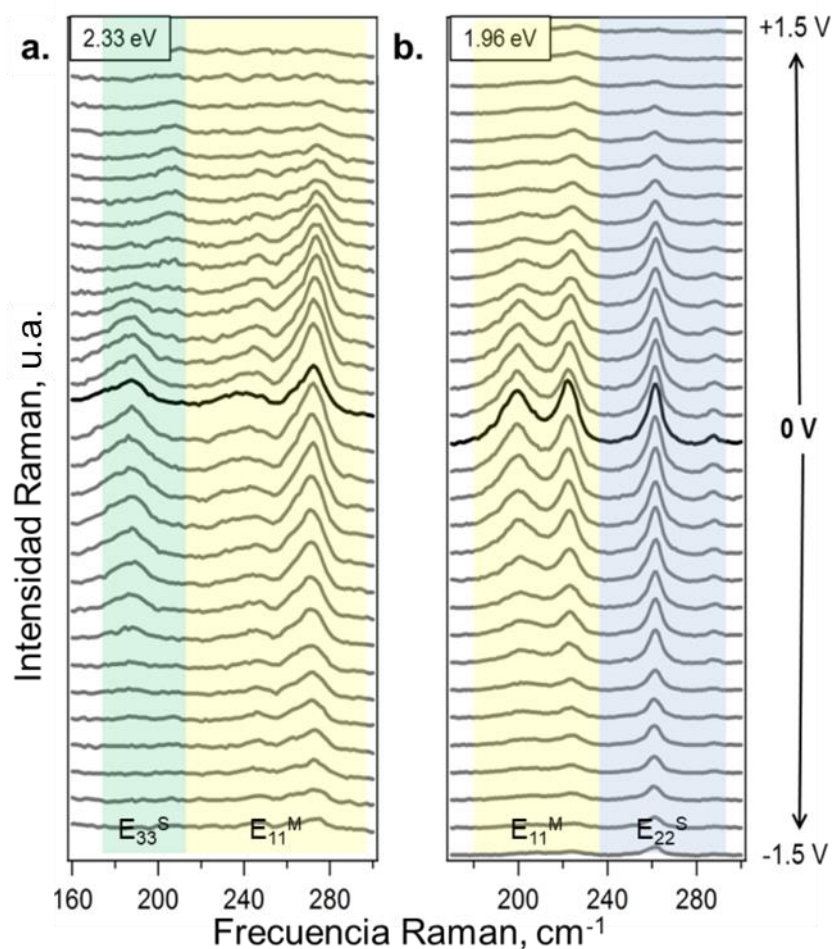


Figura 3.12. Espectros Raman de la muestra funcionalizada A-SWCNT a diferentes potenciales en la región espectral RBM. El rango de potencial del electrodo es de $-1,5$ a $+1,5$ V vs Ag (de abajo hacia arriba). Los espectros en negro corresponden al potencial 0 V. El cambio de potencial electroquímico entre las curvas es de 0,1 V. Los espectros se adquirieron utilizando a. 2,33 y b. 1,96 eV energía de excitación láser. Las zonas verde, amarilla y azul corresponden a las regiones donde la energía de excitación láser utilizada coincide con las transiciones electrónicas E_{33}^S , E_{11}^M y E_{22}^S en los SWCNT medidos, respectivamente.

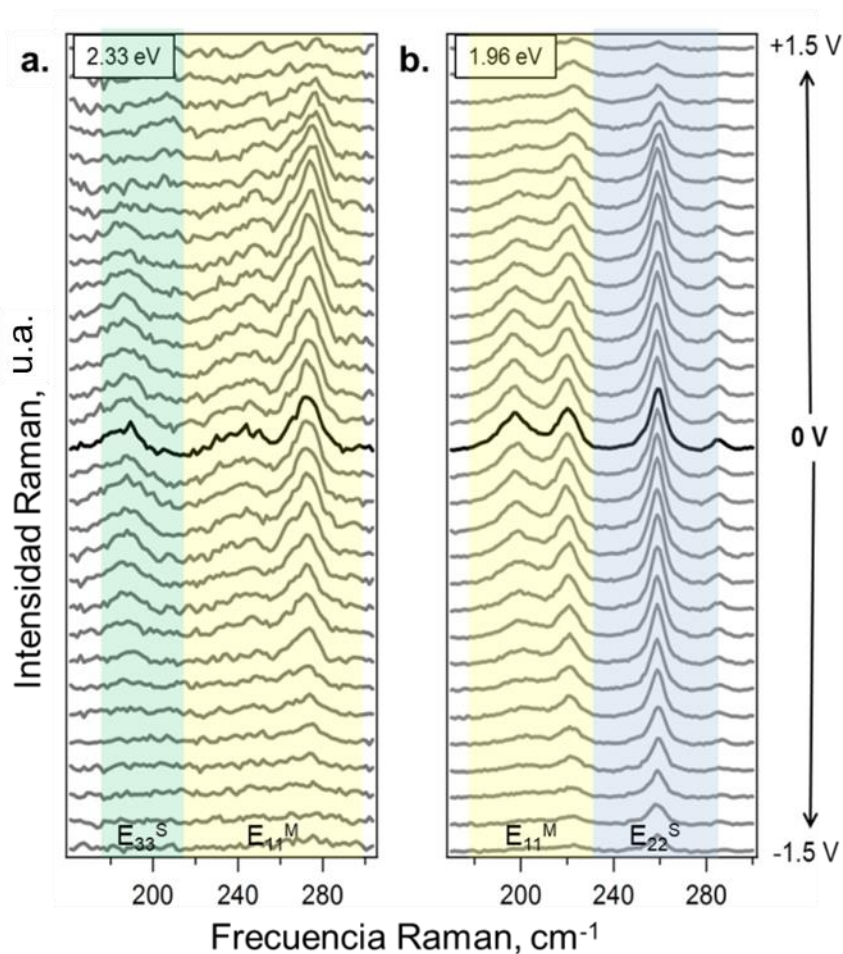


Figura 3.13. Espectros Raman de la muestra funcionalizada B-SWCNT a diferentes potenciales en la región espectral RBM. El rango de potencial del electrodo es de $-1,5$ a $+1,5$ V vs Ag (de abajo hacia arriba). Los espectros en negro corresponden al potencial 0 V. El cambio de potencial electroquímico entre las curvas es de 0,1 V. Los espectros se adquirieron utilizando a. 2,33 y b. 1,96 eV energía de excitación láser. Las zonas en verde, amarilla y azul corresponden a las regiones donde la energía de excitación láser utilizada coincide con las transiciones electrónicas E_{33}^S , E_{11}^M y E_{22}^S en los SWCNT medidos, respectivamente.

Para un análisis más detallado del carácter SWCNT metálico / semiconductor y el nivel de dopado, se estudió la dependencia de la intensidad de las bandas de RBM seleccionadas con el potencial del electrodo en las líneas de excitación láser utilizadas (Figura 3.14.).

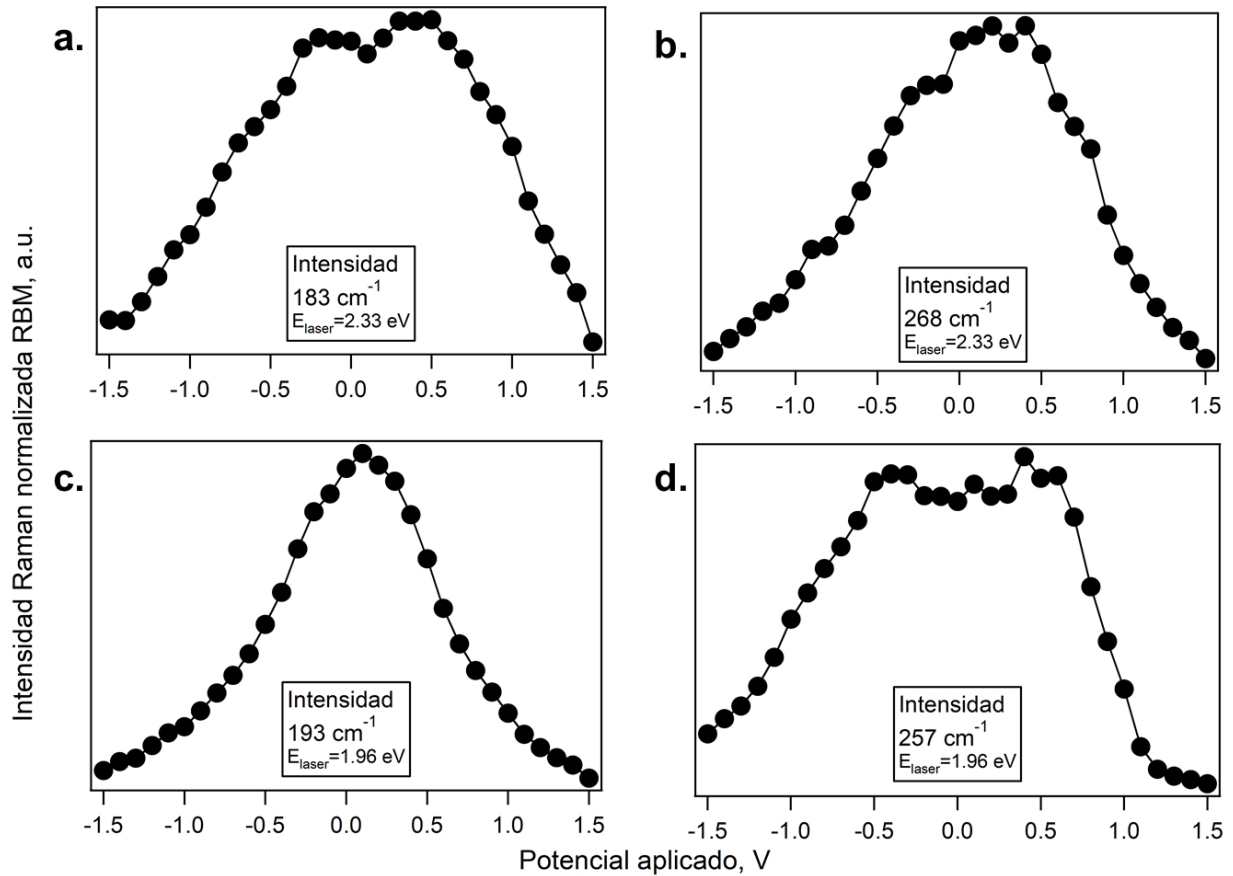


Figura 3.14. Intensidad Raman RBM normalizada frente al potencial aplicado (I_{RBM} vs E_{app}) para la muestra SWCNT HiPco de partida en resonancia a 2,33 eV. (a., b.) y 1,96 eV (c., d.) para: a. banda 183 cm^{-1} (E_{33}^{S} semiconductor), b. banda 268 cm^{-1} (E_{11}^{M} metálico) c. banda 193 cm^{-1} (E_{11}^{M} metálico), y d. banda de 257 cm^{-1} (E_{22}^{S} semiconductor).

Se observa una clara diferencia en los perfiles de intensidad Raman de la región RBM (I_{RBM}) versus potencial aplicado (E_{app}) de los SWCNT metálicos y semiconductores.⁴²⁻⁴³ Para los SWCNT semiconductores en resonancia a 2,33 eV el perfil I_{RBM} vs E_{app} exhibe una meseta cercana a 0 V. La I_{RBM} no se atenúa significativamente cerca de 0 V, y comienza a cambiar solo después de que el potencial del electrodo alcanza la primera vHs. Por el contrario, la intensidad de la banda de los SWCNT metálicos se atenúa a potenciales cercanos a 0 V. Se produce el mismo efecto para SWCNT en resonancia a la energía de excitación del láser de 1,96 eV. Para los SWCNT semiconductores, el perfil de I_{RBM} vs E_{app} alrededor de 0 V muestra una meseta y para los SWCNT metálico muestra un máximo. Por lo tanto, se puede distinguir entre SWCNT metálicos y semiconductores.⁴² Estas asignaciones obtenidas con los perfiles I_{RBM} vs E_{app} están de acuerdo con los resultados de las transiciones electrónicas obtenidas en el diagrama de Kataura.⁴⁴⁻⁴⁶

Los perfiles I_{RBM} vs E_{app} de las muestras SWCNT, A- y B-SWCNT se encuentran en la Figura 3.15. Los perfiles I_{RBM} de las bandas en resonancia a través de la transición E_{11}^{M} alcanzan un máximo en un potencial óptimo dado. Encontramos que la I_{RBM} máxima para el SWCNT vs E_{app} metálico se desplaza para las muestras funcionalizadas en comparación con SWCNT (Figura 3.15.b. y 3.15.c.). En el caso de los SWCNT semiconductores, no se aprecia cambio notable.

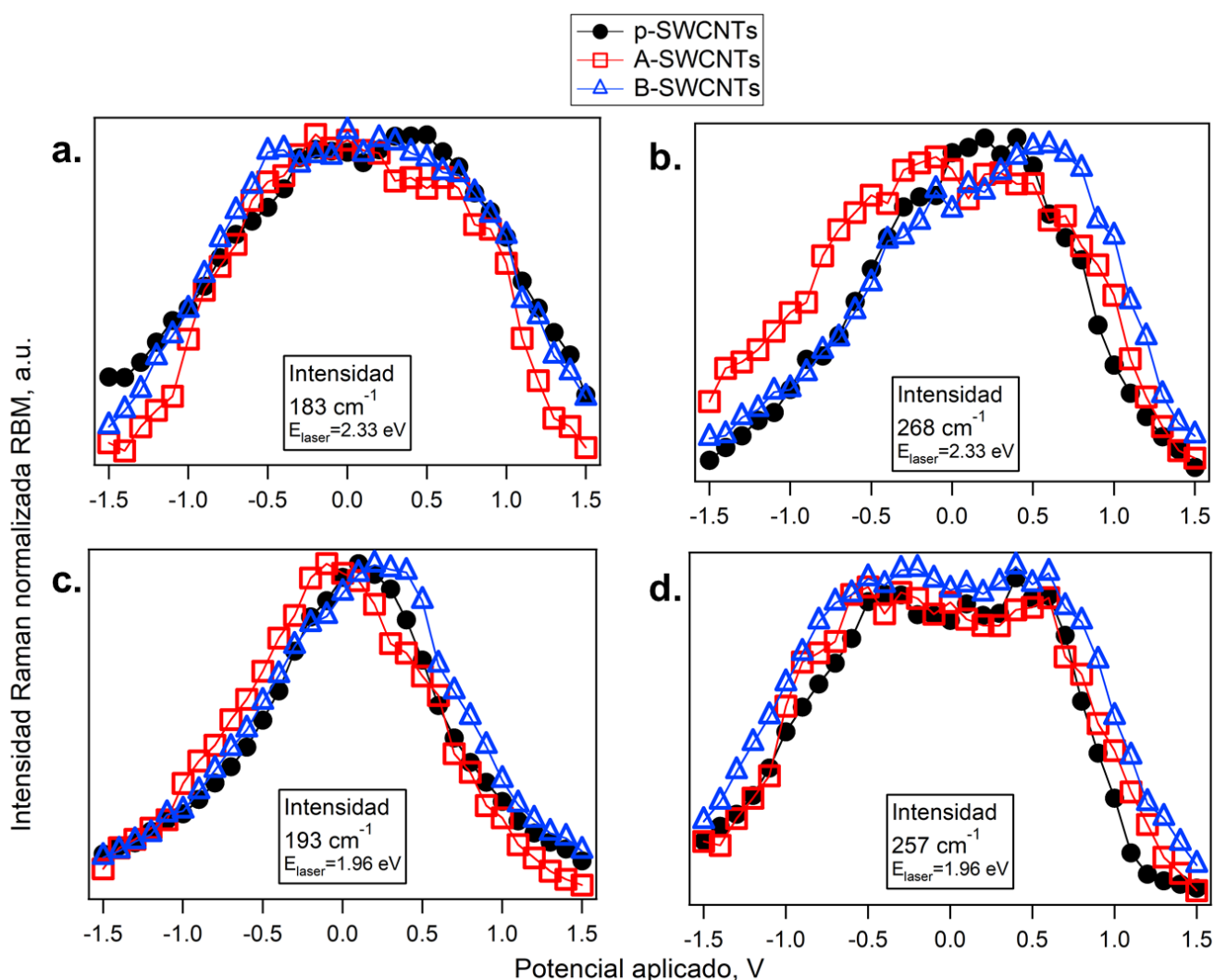


Figura 3.15. Intensidad Raman RBM normalizada frente al potencial aplicado (I_{RBM} vs E_{app}) para SWCNT (círculos negros), A-SWCNT (cuadrados rojos vacíos) y B-SWCNT (triángulos azules vacíos) en resonancia a 2,33 eV. (a., b.) y 1,96 eV (c., d.) para: a. banda 183 cm^{-1} (E_{33}^{S} semiconductor), b. banda 268 cm^{-1} (E_{11}^{M} metálico) c. banda 193 cm^{-1} (E_{11}^{M} metálico), y d. banda de 257 cm^{-1} (E_{22}^{S} semiconductor).

Los perfiles de I_{RBM} en resonancia a través de E_{11}^{M} se muestran a valores más bajos de E_{app} para A-SWCNT y más altos para B-SWCNT, en comparación con SWCNT. Esto indica que existen cambios en el nivel de Fermi de los SWCNT inducidos por los grupos funcionales unidos a sus paredes. El grupo funcional ácido bencenosulfónico tiene una gran afinidad

electrónica, debido a que su estructura consiste en un anillo de benceno unido en posición *para* a un átomo de azufre (IV) como parte central de un grupo SO_3H . Con tres átomos de oxígeno electronegativos, el grupo SO_3H ejerce un fuerte efecto de retirada de electrones. Es necesario aplicar un potencial negativo adicional para alcanzar el punto máximo de intensidad Raman, señalando que los A-SWCNT están *p*-dopados y que el E_F ha disminuido. Por otro lado, en el caso de los B-SWCNT, el pico máximo se desplaza a potenciales positivos. Esto significa que la transición E_{11}^M se ocupa (*n*-dopado, llenado) porque el E_F ha aumentado, ya que el alcohol bencílico le da electrones a la estructura electrónica de los SWCNT.

3.4.4. Cálculos teóricos

Se han realizado cálculos DFT para respaldar los resultados de la espectroelectroquímica Raman *in situ*. Como ejemplo, se estudian dos familias de SWCNT en resonancia con las líneas de láser en 2,33 y 1,96 eV (Figura 3.16.). La DOS de los SWCNT funcionalizados tiene una forma similar y se desplaza en energía debido al efecto dador/aceptor de los distintos grupos funcionales.

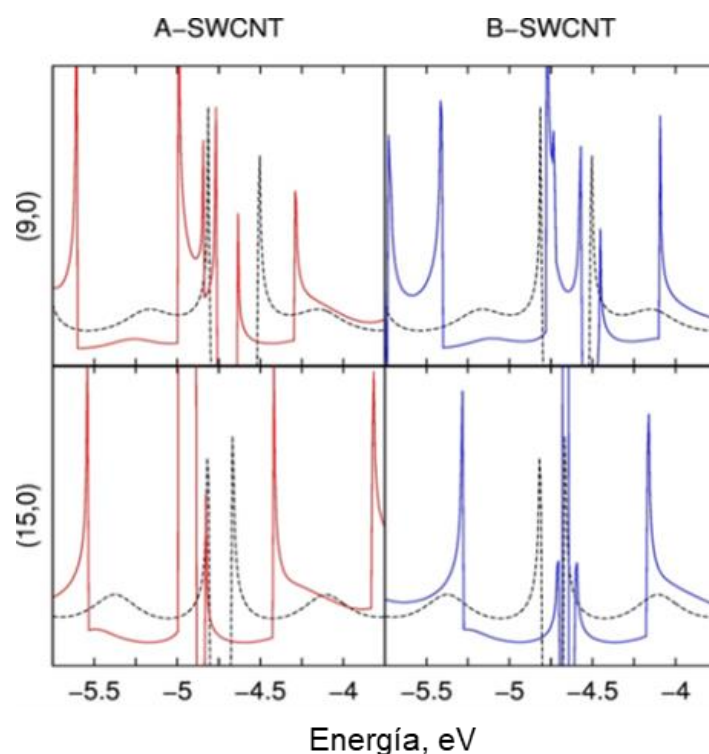


Figura 3.16. DOS de los SWCNT (línea discontinua), A-SWCNT (línea roja) y B-SWCNT (línea azul) para las dos familias estudiadas.

Los cálculos teóricos concuerdan con que hay un cambio en el E_F y en las vHs debido a la funcionalización. Como se observó experimentalmente, la funcionalización de A-SWCNT produce un cambio hacia valores más bajos del E_F de SWCNT. Por otro lado, la funcionalización de B-SWCNT muestra un cambio hacia valores superiores del nivel de Fermi con respecto a SWCNT. Los cambios calculados del E_F se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Valores absolutos del E_F de los SWCNT estudiados.

E_f (eV)	SWCNT	A-SWCNT	B-SWCNT
(9,0)	-4,65	-4,69	-4,51
(15,0)	-4,73	-4,85	-4,62

3.4.5. Fotoelectroquímica

Los niveles de la DOS exclusivos de SWCNT permiten la separación hueco-electrón, haciendo posible así la generación de fotocorriente cuando están expuestos a una fuente de luz.⁴⁷⁻⁴⁸ Por lo tanto, se puede esperar que el dopado inducido en los SWCNT funcionalizados también se refleje en las propiedades fotoelectroquímicas. En esta sección, se estudian las películas de SWCNT funcionalizadas comparando con los SWCNT de partida en una celda electroquímica de tres electrodos y se estudian los cambios que ocurren en la fotocorriente cuando se introduce un dopado químico en la estructura electrónica de los SWCNT.

Las CV sin aplicar luz para las películas SWCNT, A-SWCNT y B-SWCNT muestran las características ya observadas previamente en la literatura para sistemas similares con voltamperogramas con forma de “corbata de lazo”,⁴⁹⁻⁵⁰ con la parte más estrecha que indica la posición del E_F (Figura 3.17.).

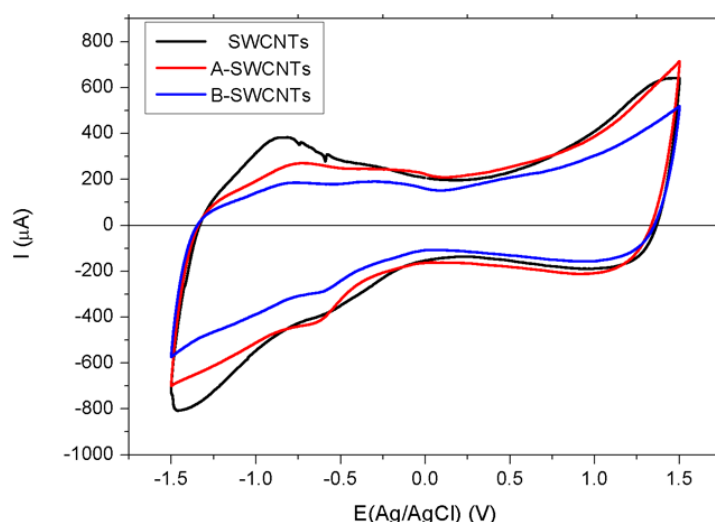


Figura 3.17. CV cíclicas de las películas SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja) y B-SWCNT (línea azul) en LiClO_4 0,1 M / acetonitrilo. Velocidad de escaneo de 100 mV/s

La Figura 3.18. resume los cambios observados por CV bajo iluminación. La corriente en la rama catódica se ve modificada cuando la lámpara se enciende y apaga alternativamente (Figura 3.18.a.). Los valores observados para la fotocorriente catódica alcanzaron el valor notable de aproximadamente 20 μA . La actividad fotoanódica, típicamente inferior a 1 μA , fue mucho más baja que la fotocatódica (Figura 3.18.b.).

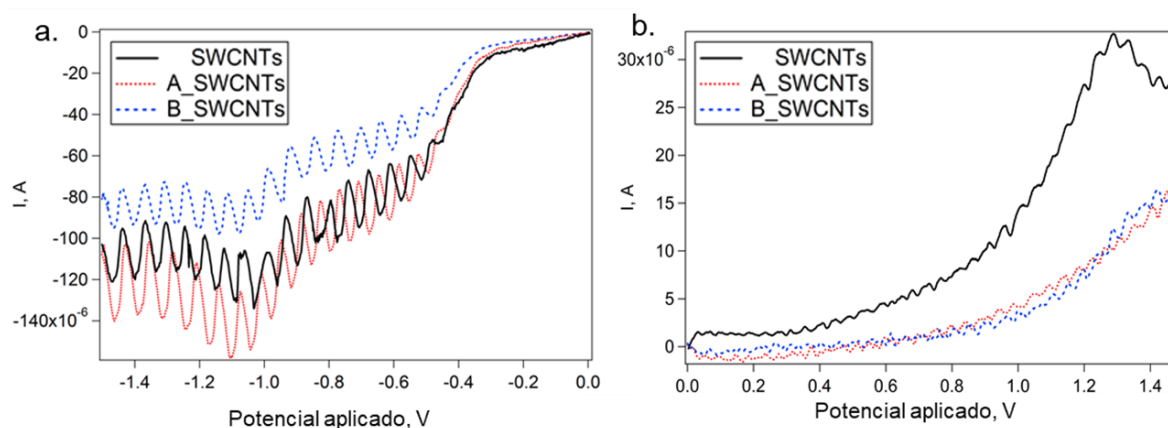


Figura 3.18. Fotocorriente catódica (a.) y anódica (b.) en segmentos de encendido y apagado en los electrodos preparados con las muestras de SWCNT (línea negra), A-SWCNT (línea roja punteada) y B-SWCNT (línea azul discontinua) en 0.1 M LiClO_4 acetonitrilo. Velocidad de barrido 2 mV/s

La fotocorriente se puede calcular como la diferencia entre las corrientes de encendido y apagado consecutivas ($I_{\text{on}} - I_{\text{off}}$) en los distintos valores de E_{app} (Figura 3.19.). Cuando se irradian los tres electrodos de SWCNT, aparece una fotocorriente negativa a potenciales inferiores a -0,4 V. En nuestro trabajo, el proceso fotocatódico debe observarse con una velocidad de barrido baja ($2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). En estas condiciones, se observan los efectos de la

funcionalización de los SWCNT: los A-SWCNT muestran corrientes fotocatódicas más altas que los SWCNT, lo que indica dopado p -, mientras que el efecto contrario se observa para los B-SWCNT, que indican dopado n - (Figura 3.19.a.). Las diferencias en la corriente fotoanódica entre las películas SWCNT, A-SWCNT y B-SWCNT no son significativas (Figura 3.19.b.). Sin embargo, en el caso de la corriente fotocatódica, las diferencias entre las películas SWCNT, A-SWCNT y B-SWCNT están por encima de $5 \mu\text{A}$.

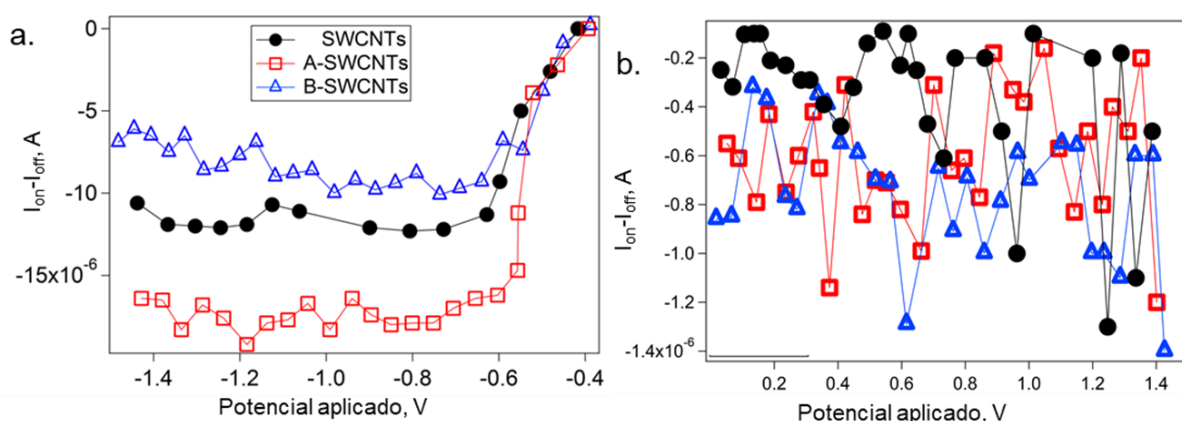


Figura 3.19. fotocorriente ($I_{on} - I_{off}$) a. corriente fotocatódica y b. corriente fotoanódica en función del potencial aplicado para las películas SWCNT (círculos negros), A-SWCNT (cuadrados rojos vacíos) y B-SWCNT (triángulos azules vacíos) en 0.1 M LiClO_4 acetonitrilo. Velocidad de barrido $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Estos resultados son consistentes con los descritos en las secciones anteriores, e indican que las propiedades fotoelectroquímicas de los SWCNT pueden ajustarse mediante la funcionalización química. Además, la fotorrespuesta modificada químicamente se puede predecir mediante técnicas espectroelectroquímicas de manera fiable, abriendo nuevas posibilidades la conversión de energía solar y los fotosensores.

3.5. Conclusiones

En resumen, se ha dopado selectivamente n - y p - una muestra de SWCNT por reacciones con sales de diazonio mediante la elección de la anilina correspondiente: el ácido 4-aminobencenosulfónico muestra un efecto aceptor y el del alcohol bencílico un efecto dador. Además, en este capítulo se ha desarrollado un nuevo método de análisis espectroelectroquímico Raman *in situ* para la determinación de la naturaleza del dopado. Como prueba, se utilizaron películas SWCNT funcionalizadas como electrodos en medidas fotoelectroquímicas. La corriente obtenida con la irradiación de luz estuvo influenciada por el grupo funcional, de acuerdo con la información obtenida por las medidas

espectroelectroquímicas y los cálculos teóricos. El procedimiento puede extenderse a otros grupos funcionales y / u otras reacciones en la química de los SWCNT.

3.6.Referencias

1. De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* **2013**, 339 (6119), 535-539.
2. Chen, K.; Gao, W.; Emaminejad, S.; Kiriya, D.; Ota, H.; YinNyein, H. Y.; KuniharuTakei; Javey, A., Printed Carbon Nanotube Electronics and Sensor Systems. *Advanced Materials* **2016**, 28 (22), 4397-4414.
3. Yu, L.; Shearer, C.; Shapter, J., Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. *Chemical Reviews* **2016**, 116 (22), 13413-13453.
4. Prakash, P.; Mohana Sundaram, K.; Anto Bennet, M., A review on carbon nanotube field effect transistors (CNTFETs) for ultra-low power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 89, 194-203.
5. Hodge, S. A.; Bayazit, M. K.; Coleman, K. S.; Shaffer, M. S. P., Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (12), 4409-4429.
6. Mallakpour, S.; Soltanian, S., Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. *RSC Advances* **2016**, 6 (111), 109916-109935.
7. Setaro, A., Advanced carbon nanotubes functionalization. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, 29 (42), 423003.
8. Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E., Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* **2003**, 301 (5639), 1519-1522.
9. Sgobba, V.; Guldi, D. M., Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (1), 165-184.
10. Dirian, K.; Herranz, M. A.; Katsukis, G.; Malig, J.; Rodriguez-Perez, L.; Romero-Nieto, C.; Strauss, V.; Martin, N.; Guldi, D. M., Low dimensional nanocarbons - chemistry and energy/electron transfer reactions. *Chemical Science* **2013**, 4 (12), 4335-4353.
11. Scardamaglia, M.; Struzzi, C.; Aparicio Rebollo, F. J.; De Marco, P.; Mudimela, P. R.; Colomer, J.-F.; Amati, M.; Gregoratti, L.; Petaccia, L.; Snyders, R.; Bittencourt, C., Tuning

electronic properties of carbon nanotubes by nitrogen grafting: Chemistry and chemical stability. *Carbon* **2015**, 83, 118-127.

12. Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chemistry of Materials* **2001**, 13 (11), 3823-3824.

13. Schmidt, G.; Gallon, S.; Esnouf, S.; Jean-PhilippeBourgoin; Chenevier, P., Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15 (9), 2101-2110.

14. Dinesh, B.; Bianco, A.; Menard-Moyon, C., Designing multimodal carbon nanotubes by covalent multi-functionalization. *Nanoscale* **2016**, 8 (44), 18596-18611.

15. Piao, Y.; Meany, B.; Powell, L. R.; Valley, N.; Kwon, H.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects. *Nature Chemistry* **2013**, 5, 840.

16. Kim, M.; Adamska, L.; Hartmann, N. F.; Kwon, H.; Liu, J.; Velizhanin, K. A.; Piao, Y.; Powell, L. R.; Meany, B.; Doorn, S. K.; Tretiak, S.; Wang, Y., Fluorescent Carbon Nanotube Defects Manifest Substantial Vibrational Reorganization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120 (20), 11268-11276.

17. Powell, L. R.; Piao, Y.; Wang, Y., Optical Excitation of Carbon Nanotubes Drives Localized Diazonium Reactions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 7 (18), 3690-3694.

18. López-Bezanilla, A.; Triozon, F.; Latil, S.; Blase, X.; Roche, S., Effect of the Chemical Functionalization on Charge Transport in Carbon Nanotubes at the Mesoscopic Scale. *Nano Letters* **2009**, 9 (3), 940-944.

19. Teichert, F.; Zienert, A.; Schuster, J.; Schreiber, M., Electronic transport in metallic carbon nanotubes with mixed defects within the strong localization regime. *Computational Materials Science* **2017**, 138, 49-57.

20. Blackburn, J. L.; Ferguson, A. J.; Cho, C.; Grunlan, J. C., Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. *Advanced Materials* **2018**, 30 (11), 1704386.

21. Ketolainen, T.; Havu, V.; Jónsson, E. Ö.; Puska, M. J., Electronic Transport Properties of Carbon-Nanotube Networks: The Effect of Nitrate Doping on Intratube and Intertube Conductances. *Physical Review Applied* **2018**, 9 (3), 034010.

22. Romero-Nieto, C.; García, R.; Herranz, M. Á.; Rodríguez-Pérez, L.; Sánchez-Navarro, M.; Rojo, J.; NazarioMartín; Guldi, D. M., Stable Electron Donor–Acceptor Nanohybrids by Interfacing n-Type TCAQ with p-Type Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (39), 10216-10220.

23. Kurnosov, N. V.; Leontiev, V. S.; Linnik, A. S.; Karachevtsev, V. A., Influence of cysteine doping on photoluminescence intensity from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2015**, 623, 51-54.
24. Jorio, M. S.; Saito, R.; Dresselhaus, G., In *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Sons, J. W., Ed. 2011.
25. Nikolić, B.; Milošević, I.; Damnjanović, M., Raman Intensities of Totally Symmetrical Modes of Homogeneously Deformed Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (35), 20576-20584.
26. Shin, H.-J.; Kim, S. M.; Yoon, S.-M.; Benayad, A.; Kim, K. K.; Kim, S. J.; Park, H. K.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H., Tailoring Electronic Structures of Carbon Nanotubes by Solvent with Electron-Donating and -Withdrawing Groups. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (6), 2062-2066.
27. Voggu, R.; Rout, C. S.; Franklin, A. D.; Fisher, T. S.; Rao, C. N. R., Extraordinary Sensitivity of the Electronic Structure and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes to Molecular Charge-Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (34), 13053-13056.
28. Rao, C. N. R.; Voggu, R., Charge-transfer with graphene and nanotubes. *Materials Today* **2010**, 13 (9), 34-40.
29. Ladislav, K.; Lothar, D., Spectroelectrochemistry of Carbon Nanostructures. *ChemPhysChem* **2007**, 8 (7), 974-998.
30. Ibañez, D.; Garoz-Ruiz, J.; Plana, D.; Heras, A.; Fermín, D. J.; Colina, A., Spectroelectrochemistry at free-standing carbon nanotubes electrodes. *Electrochimica Acta* **2016**, 217, 262-268.
31. Kierkowicz, M.; Pach, E.; Santidrián, A.; Tobías-Rossell, E.; Kalbáč, M.; Ballesteros, B.; Tobias, G., Effect of Steam-Treatment Time on the Length and Structure of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotubes. *ChemNanoMat* **2016**, 2 (2), 108-116.
32. Zhai, Y.; Zhu, Z.; Zhou, S.; Zhu, C.; Dong, S., Recent advances in spectroelectrochemistry. *Nanoscale* **2018**, 10 (7), 3089-3111.
33. González-Domínguez, J. M.; Santidrián, A.; Criado, A.; Hadad, C.; Kalbáč, M.; Ros, T. D., Multipurpose Nature of Rapid Covalent Functionalization on Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21 (51), 18631-18641.
34. Wepasnick, K. A.; Smith, B. A.; Bitter, J. L.; Howard Fairbrother, D., Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, 396 (3), 1003-1014.

35. Mansfield, E.; Kar, A.; Hooker, S. A., Applications of TGA in quality control of SWCNTs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, 396 (3), 1071-1077.
36. Kavan, L.; Dunsch, L., Spectroelectrochemistry of Carbon Nanostructures. *ChemPhysChem* **2007**, 8 (7), 974-998.
37. Yin, L.-C.; Cheng, H.-M.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S., Fermi level dependent optical transition energy in metallic single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2011**, 49 (14), 4774-4780.
38. Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalieri, B.; Roetti, C.; Saunders Victor, R.; Zicovich-Wilson Claudio, M., CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. In *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 2005; Vol. 220, p 571.
39. Bai H. C., Y. L., First-principle Studies on the Doping Behavior of the Coal-based Carbon Nanotubes. *International Journal of Science* **2014**, 1 (2), 48-52.
40. Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G.; Hanlon, E. B.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman modes of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B* **1998**, 58 (24), R16016-R16019.
41. Maultzsch, J.; Reich, S.; Thomsen, C., Chirality-selective Raman scattering of the D mode in carbon nanotubes. *Physical Review B* **2001**, 64 (12), 121407.
42. Kalbac, M.; Farhat, H.; Kavan, L.; Kong, J.; Sasaki, K.-i.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S., Electrochemical Charging of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2009**, 3 (8), 2320-2328.
43. Dragin, F.; Pénicaud, A.; Iurlo, M.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Anglaret, E.; Martel, R., Raman Doping Profiles of Polyelectrolyte SWNTs in Solution. *ACS Nano* **2011**, 5 (12), 9892-9897.
44. Araujo, P. T.; Pesce, P. B. C.; Dresselhaus, M. S.; Sato, K.; Saito, R.; Jorio, A., Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2010**, 42 (5), 1251-1261.
45. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y., Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, 103 (1), 2555-2558.
46. Zhang, D.; Yang, J.; Yang, F.; Li, R.; Li, M.; Ji, D.; Li, Y., (n,m) Assignments and quantification for single-walled carbon nanotubes on SiO₂/Si substrates by resonant Raman spectroscopy. *Nanoscale* **2015**, 7 (24), 10719-10727.

47. Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V., Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A Prompt Response to Visible-Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (44), 17015-17018.
48. Engel, M.; Steiner, M.; Sundaram, R. S.; Krupke, R.; Green, A. A.; Hersam, M. C.; Avouris, P., Spatially Resolved Electrostatic Potential and Photocurrent Generation in Carbon Nanotube Array Devices. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 7303-7310.
49. Hodge, S. A.; Bayazit, M. K.; Tay, H. H.; Shaffer, M. S. P., Giant cationic polyelectrolytes generated via electrochemical oxidation of single-walled carbon nanotubes. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1989.
50. Hodge, S. A.; Fogden, S.; Howard, C. A.; Skipper, N. T.; Shaffer, M. S. P., Electrochemical Processing of Discrete Single-Walled Carbon Nanotube Anions. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1769-1778.

4. INDIVIDUALIZACIÓN DE *NANOHORNS* DE CARBONO CON DOPADO TIPO *P*-

4.1. Resumen

Los CNH precisan, al igual que los CNT, de tratamientos que conduzcan a la disgregación para facilitar su procesado y su incorporación en aplicaciones a escala industrial a partir de sus agregados o dalías. En este capítulo se muestra un método para individualizar CNH. En concreto, se aplica un tratamiento con ácido clorosulfónico que genera especies polarizadas cargadas positivamente, consiguiendo así la individualización de los CNH sin dañar la red sp^2 . Además, induce también dopado tipo *p*- debido a la adsorción de unidades de clorosulfonato a las paredes de los CNH.

4.2. Introducción

Como se ha descrito anteriormente, la individualización de los CNT, el grafeno o los CNH, en muchos casos, es fundamental para obtener todas las ventajas de sus propiedades. Por ejemplo, las propiedades de fluorescencia y la interacción con disolventes y matrices de los SWCNT se pueden observar solamente cuando están individualizados.¹ De esta misma forma, el grafeno (1 a 10 capas) muestra distintas propiedades que el grafito (numerosas capas de grafeno apiladas), comportándose como un semiconductor y emitiendo luz bajo la excitación de femtosegundos.² En algunas ocasiones, un parámetro importante para la mejor aplicabilidad de las nanoestructuras de carbono es mantener las especies individualizadas intactas de defectos químicos ni estructurales. La incorporación de defectos en la red de carbono hibridada sp^2 interrumpe la conjugación π y disminuye la conductividad y la resistencia mecánica.³ Además, en algunos de los tratamientos utilizados para la individualización, los heteroátomos como el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno a menudo se insertan dentro de la red gráfrica, por lo que conseguir nanomateriales de C individualizados, altamente puros y sin defectos sigue siendo un desafío para las aplicaciones electrónicas y biológicas.

Idealmente, los CNH se consideran como una lámina de grafeno enrollado formando un cono, con estructuras de diámetro de 2 a 5 nm y longitud de 20 a 50 nm, formados por átomos de carbono con hibridación sp^2 . Durante su producción por ablación con láser, los CNH se agrupan en esferas de 80 a 100 nm de diámetro conocidas como dalías (Figura 4.1.).

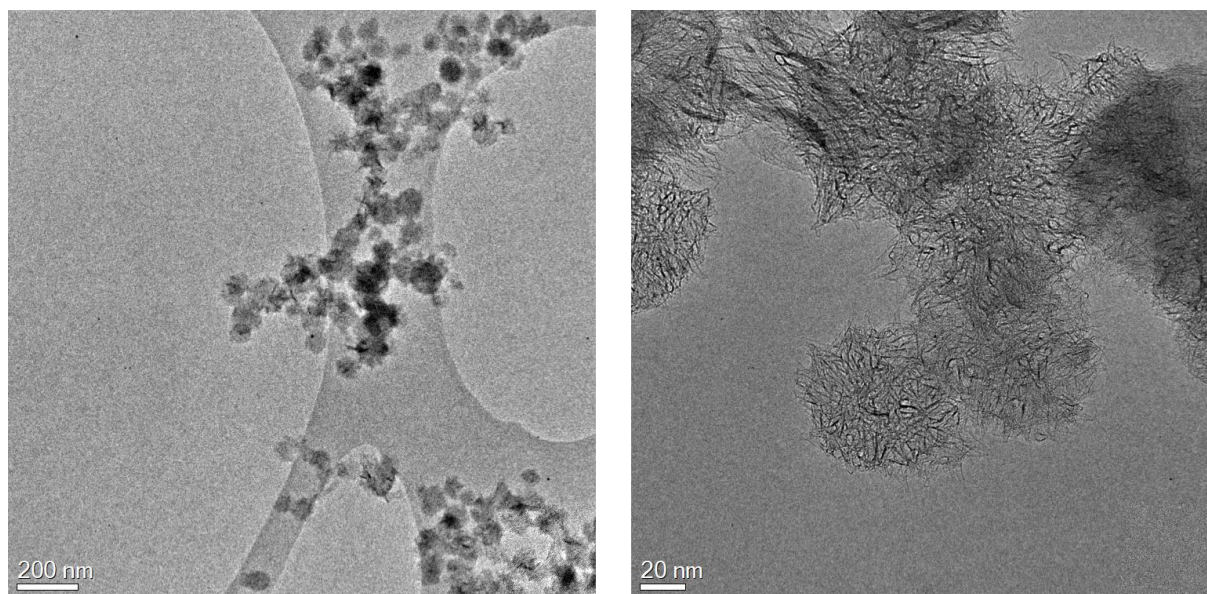


Figura 4.1. Imágenes de TEM de las agrupaciones de CNH formando dalias.

Estructuralmente, los CNH contienen no sólo anillos hexagonales de átomos de carbono, sino también pentagonales y heptagonales, y esto da lugar a una química rica y variada.⁴ Además la reactividad química también aumenta en las regiones de mayor curvatura de los CNH debido a la distorsión piramidal de la hibridación de carbono sp^2 .⁵ Sin embargo, la investigación y el desarrollo de aplicaciones con CNH están perdiendo fuerza debido al inconveniente que surge cuando se encuentran agregados formando dalias, ya que esto impide el procesamiento de especies individualizadas y limita su utilidad inmediata, especialmente en campo de la bioquímica/biomedicina.

En los primeros intentos que aparecen en la bibliografía para la individualización de CNH, se obtuvieron agregados más pequeños que las dalias utilizando dodecilmencenosulfato de sodio deuterado como dispersante seguido de UCF.⁶ También se demostró que la centrifugación con gradiente de densidad de los CNH oxidados, dispersados con el colato de sodio, permite el aislamiento de fracciones de CNH individualizados pero con bajo rendimiento, por lo que no es aplicable para la producción a gran escala.⁷ Los últimos intentos exitosos realizados han sido mediante la utilización de una disolución reductora con potasio naftaleno. Este proceso ha de realizarse en atmósfera inerte lo que dificulta mucho el procedimiento experimental.⁸

En este capítulo se sigue un método con superácidos, que se puede realizar a gran escala, para lograr la individualización de CNH.⁹ El proceso de individualización se inicia a través de la polarización de la red sp^2 de los CNH con el protón del superácido. La espectroscopía Raman, XPS, TEM y TGA, proporcionan información significativa de las especies de CNH

individualizadas. Es importante destacar que el material individualizado muestra un dopado tipo *p*- proveniente de los aniones clorosulfonato adsorbidos a las paredes de los CNH individualizados.

4.3. Sección experimental

4.3.1. Materiales

Los CNH se sintetizaron a partir de barras de grafito mediante el método de ablación con láser de CO₂ en ausencia de catalizador metálico bajo una atmósfera inerte de Ar (760 mmHg).¹⁰⁻¹² El ácido clorosulfónico (99 %) se adquirió en Sigma Aldrich.

4.3.2. Preparación de CNH individualizados

En un Erlenmeyer, se añadió ácido clorosulfónico (100 mL) a los CNH (200 mg), dando como resultado su rápida dispersión homogénea similar a una tinta y, a continuación, el sistema se sometió a ultrasonidos en un baño durante 2 h. Para aislar CNH en forma de polvo, el superácido se diluyó cuidadosamente con agua desionizada. La reacción del ácido clorosulfónico con agua es extremadamente exotérmica y conlleva la producción de HCl gas por lo que hay que tener especial cuidado (Figura 4.2.). Este procedimiento debe realizarse en la campana de extracción de gases. Los CNH tratados precipitan a medida que baja la temperatura de la dispersión. La adición de agua continuó hasta que no se observó producción de HCl. Se dejó que la mezcla caliente alcanzara la temperatura ambiente, luego se filtró a través de un filtro de membrana de PTFE (0,1 mm de tamaño de poro) y finalmente se lavó con abundante agua, metanol y diclorometano para eliminar los residuos de ácido y agua. Posteriormente, la muestra final, denominada in-CNH, se secó a vacío (100 °C, 0,3 bar, 12 h) y se recogió como un polvo negro. El procedimiento se puede llevar a cabo fácilmente en escala de gramos.



Figura 4.2. Montaje experimental para la reacción de CNH y ácido clorosulfónico con H_2O (reacción exotérmica).

4.3.3. Preparación de tintas de CNH e in-CNH

Los CNH e in-CNH se dispersaron en concentración de $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ en soluciones acuosas de SDS al 0,5 % mediante sonda de ultrasonidos durante 1 h (Hielscher UP400S, amplitud del 60 % y 0,5 ciclos). Las muestras se enfriaron en un baño de agua con hielo durante el proceso de ultrasonidos.

4.3.4. Técnicas de caracterización

Medidas coloidales: radio hidrodinámico

Las medidas de radio hidrodinámico, se realizaron utilizando un dispositivo Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern. El dispositivo mide la distribución del tamaño de partícula a través de DLS irradiando con un láser He-Ne a 633 nm. Las medidas se llevaron a cabo en cubetas de poliestireno desechables.

Espectroscopía de absorción

Los espectros UV/Vis se realizaron con un espectrómetro Shimadzu UV-2401PC en cubetas de cuarzo con una longitud de recorrido de 1 cm.

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un equipo Raman RENISHAW inVia equipado con una cámara CCD y un microscopio Leica. Se utilizó una rejilla de 2400 líneas para todas las mediciones, proporcionando una resolución espectral de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Se utilizó como fuente de excitación un láser de 2,42 eV (514 nm, Ar^+), con potencia láser inferior a 0,5 mW. El punto láser se enfocó en la superficie de la muestra utilizando un objetivo 50x. Los espectros Raman se midieron en numerosos puntos de la muestra y se registraron con la cámara CCD Peltier.

XPS

La adquisición de espectros XPS se realizó en un espectrómetro ESCA+ de OMICRON. El sistema dispone de una fuente de rayos X con ánodo de Al (1486,7 eV) que funciona a 225 W (15 mA, 15 kV), analizador hemiesférico y detector con 7 canales.

Para estimar la abundancia superficial relativa de los diferentes tipos de átomos se buscaron las componentes de los picos usando funciones tipo Voigt (70 % Lorentziana y 30 % Gausiana) sin correcciones asimétricas, excepto la componente C sp^2 del espectro de alta resolución de C1s que se modelizó con una función Lorentziana asimétrica.

TGA

El análisis termogravimétrico se realizó utilizando un instrumento TGA Q500 V20.2 Build 27 en atmósfera inerte de nitrógeno. Se colocó 1 mg del material en el recipiente de la muestra y la temperatura se equilibró a 60 ° C. Posteriormente, la temperatura se aumentó a 900° C con una rampa de temperatura de 10 ° C·min⁻¹.

TEM

Las imágenes TEM se adquirieron con un microscopio FEI Titan High-Base equipado con un objetivo corrector de lentes CEOS CETCOR Cs a 80 keV. Para la obtención de imágenes TEM, las muestras se prepararon dispersando el material en etanol con ayuda de ultrasonidos durante 40 min y depositándolo después sobre una rejilla mediante goteo.

4.4. Resultados y discusión

El proceso de individualización de CNH, se llevó a cabo mezclando CNH con ácido clorosulfónico en un baño de ultrasonidos. De manera similar a lo que ocurre con otros materiales nanoestructurados de carbono, el ácido clorosulfónico interactúa electrostáticamente con los CNH sin provocar oxidación química.¹³⁻¹⁶ En este sentido, los protones del ácido polarizan la red de carbono sp^2 , generando especies cargadas positivamente (Figura 4.3.), y las fuerzas repulsivas electrostáticas dentro de los CNH agregados inducen la individualización hacia especies aisladas de in-CNH. En última instancia, la adición de agua en el sistema de reacción hidroliza el superácido y precipita los in-CNH. Además, el aumento de temperatura y el HCl gas generado por la descomposición exotérmica del ácido clorosulfónico por el agua favorecen aún más el proceso de individualización.

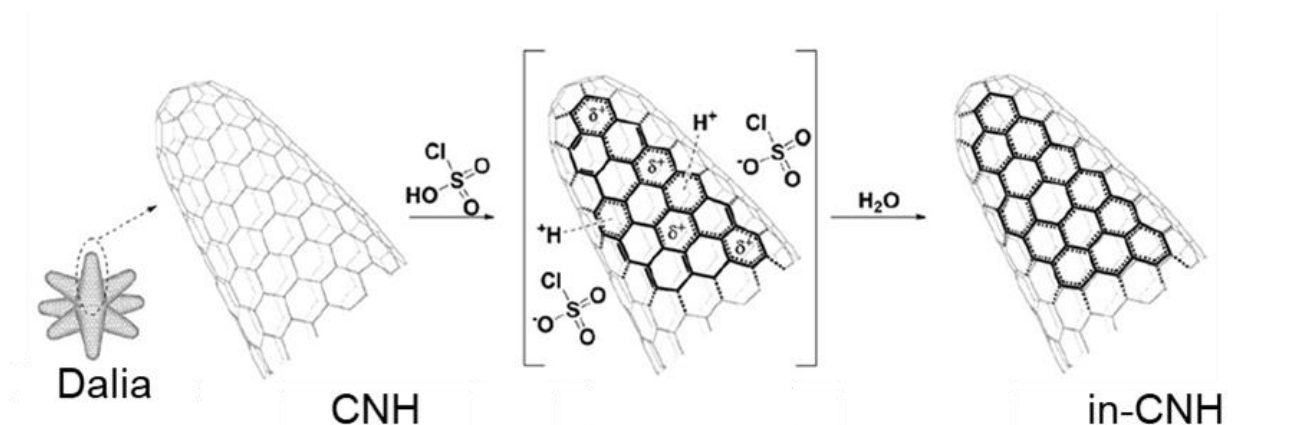


Figura 4.3. Esquema de la polarización de la red sp^2 de los CNH en presencia de ácido clorosulfónico.⁹

La individualización de los CNH se confirma por imágenes TEM. En la Figura 4.4. se muestran imágenes TEM de CNH e in-CNH. Bajo el microscopio se observaron las superestructuras esféricas típicas de las dalias en el caso de los CNH sin individualizar (Figura 4.4.a.). Sin embargo, después del tratamiento con el superácido, los in-CNH no muestran la estructura redondeada de las dalias y se encuentran menos agregados (Figura 4.4.b.). Si se recogen imágenes en los bordes de las rejillas se pueden observar CNH totalmente individualizados, comprobando que el tratamiento ha sido efectivo (Figura 4.4.c.).

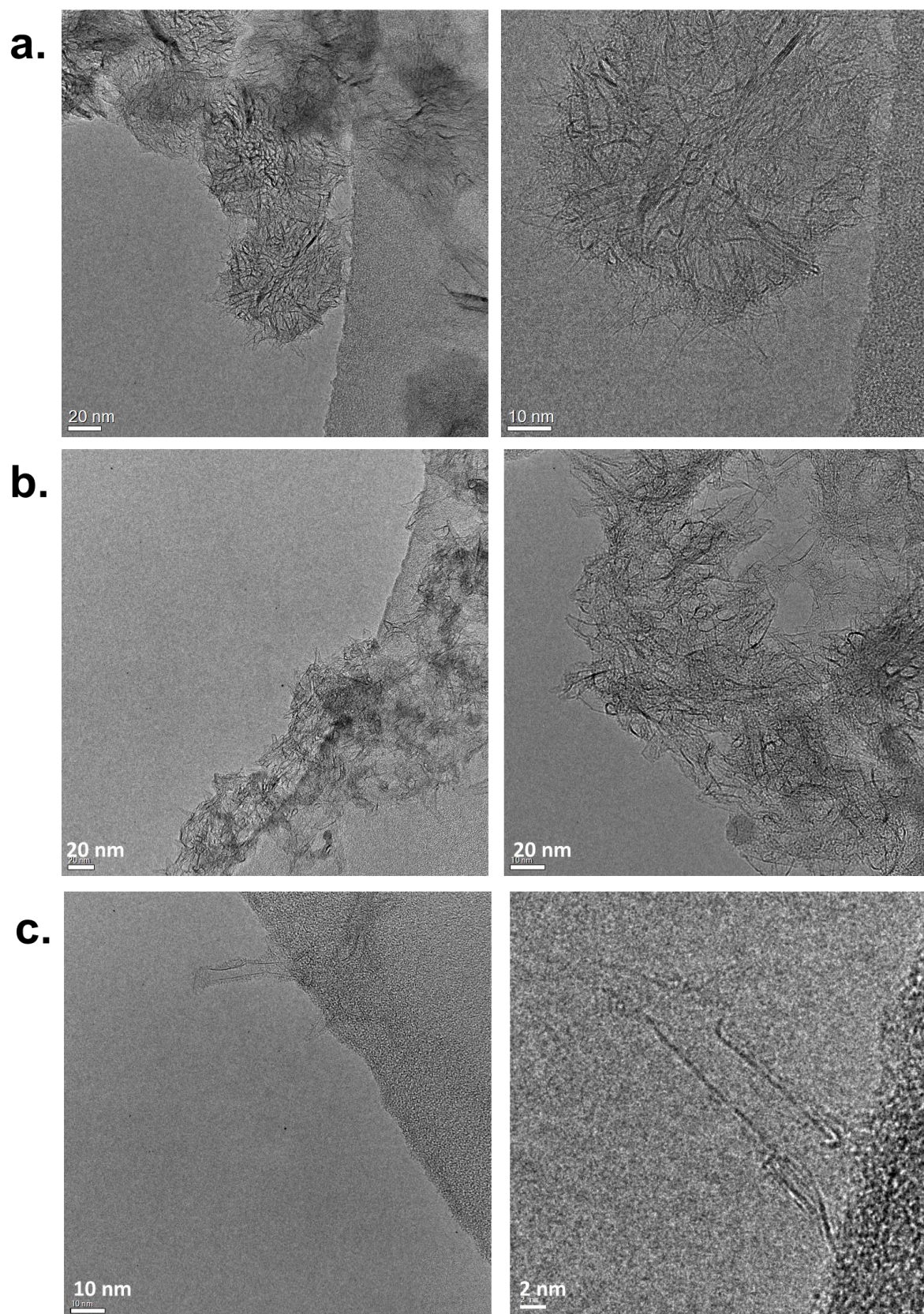


Figura 4.4. Imágenes representativas de HR-TEM para a. CNH, b. in-CN y c. in-CN en los bordes de la rejilla.

El tamaño del radio hidrodinámico de los CNH e in-CNH medido mediante DLS es una herramienta muy útil para analizar dispersiones diluidas de materiales. En comparación con los ensayos de DLS realizados en CNH, se encontró que el radio hidrodinámico aparente de los in-CNH fue menor (95 nm frente a 115 nm). El tamaño más pequeño para los in-CNH está de acuerdo con los hallazgos de TEM (Figura 4.4.), particularmente con la presencia de especies individualizadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los valores del radio hidrodinámico estimados por DLS no pueden compararse directamente con el tamaño observado de las especies con imágenes de TEM, ya que los primeros reflejan interacciones con el disolvente en fase líquida, que obviamente están ausentes cuando se realiza TEM.

Los ensayos de espectroscopía de absorción UV/Vis de las dispersiones de CNH e in-CNH no revelan ninguna característica diferente (Figura 4.5.). Además, el espectro de absorción electrónica de las muestras de CNH no tiene bandas características, a parte de la banda plasmónica común a la mayoría de los materiales de carbono.

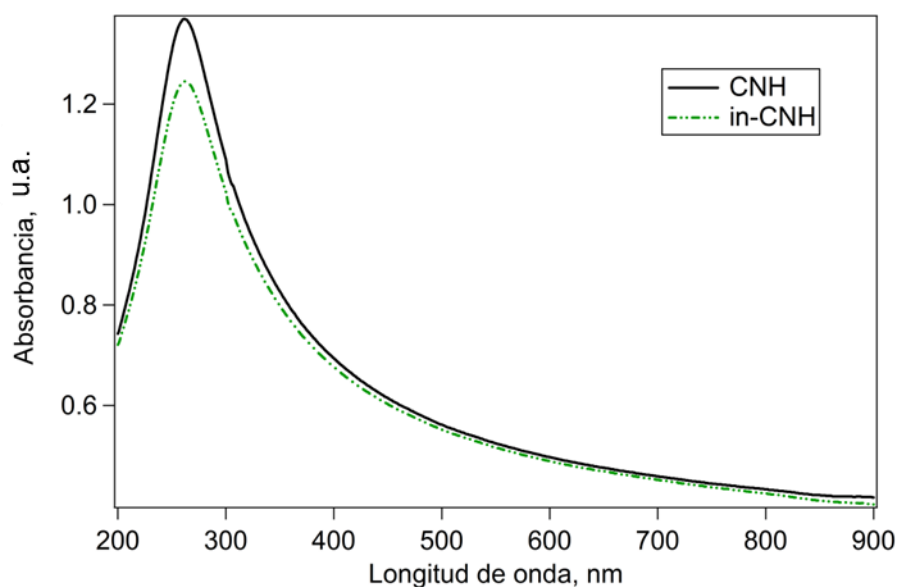


Figura 4.5. Espectro de absorción UV/Vis para CNH e in-CNH.

En el espectro Raman de CNH están presentes dos bandas características (Figura 4.6.): la banda D a 1274 cm^{-1} y la banda G a 1574 cm^{-1} . La intensidad de la banda D en el espectro Raman de in-CNH ($I_D/I_G = 1,65$) no presenta grandes diferencias respecto a los CNH ($I_D/I_G = 1,70$), lo que demuestra que no se produjo oxidación química mediante la introducción de grupos oxigenados en la red sp^2 con el tratamiento de ácido clorosulfónico.¹³ Como ya se comentó anteriormente, en la bibliografía se encuentran estudios con otras nanoestructuras de

carbono, como C₆₀, SWCNT y grafeno, tratadas con superácidos. En ellas ocurre la protonación de los enlaces C=C de manera reversible y no oxidativa.¹³⁻¹⁶

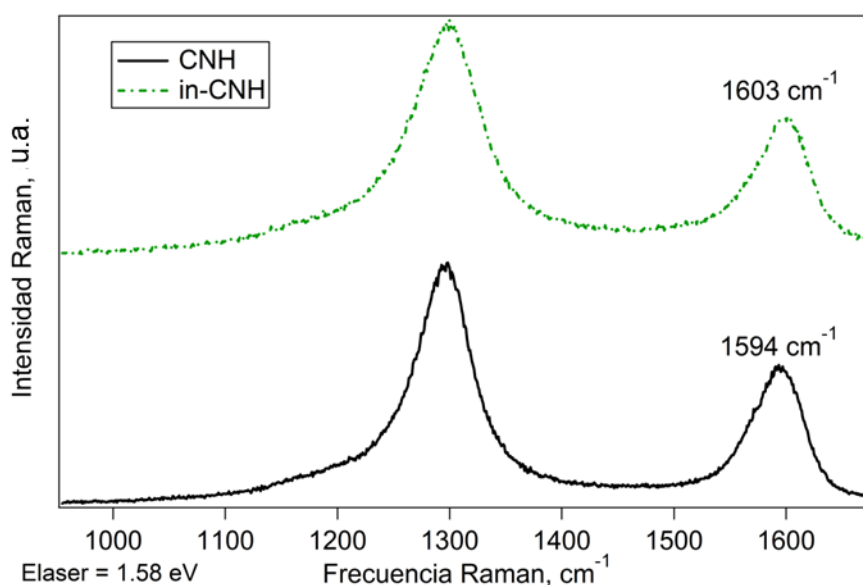


Figura 4.6. Espectros Raman para CNH (línea negra) e in-CNH (línea punteada verde), energía láser utilizada 1,58 eV.

La dispersión de nanoestructuras de carbono en superácidos fuertes de un proceso de transferencia de carga desde la banda de valencia del material nanoestructurado de carbono a los protones altamente electrófilos del superácido. Un examen cuidadoso de la posición de la banda G en el espectro Raman de los CNH y de in-CNH revela que el tratamiento de los CNH con ácido clorosulfónico dio como resultado un aumento de 9 cm⁻¹ en la frecuencia Raman de la banda G. Teniendo en cuenta la alta sensibilidad de la banda G a los efectos de dopado electrónico, este cambio está directamente relacionado con la pérdida de electrones de la banda de valencia, es decir, con el dopado p- de la red de carbono.¹⁷

Se estudió por XPS cómo varía la química superficial de los CNH antes y después del tratamiento con ácido clorofulfónico y su individualización (Figura 4.7.)

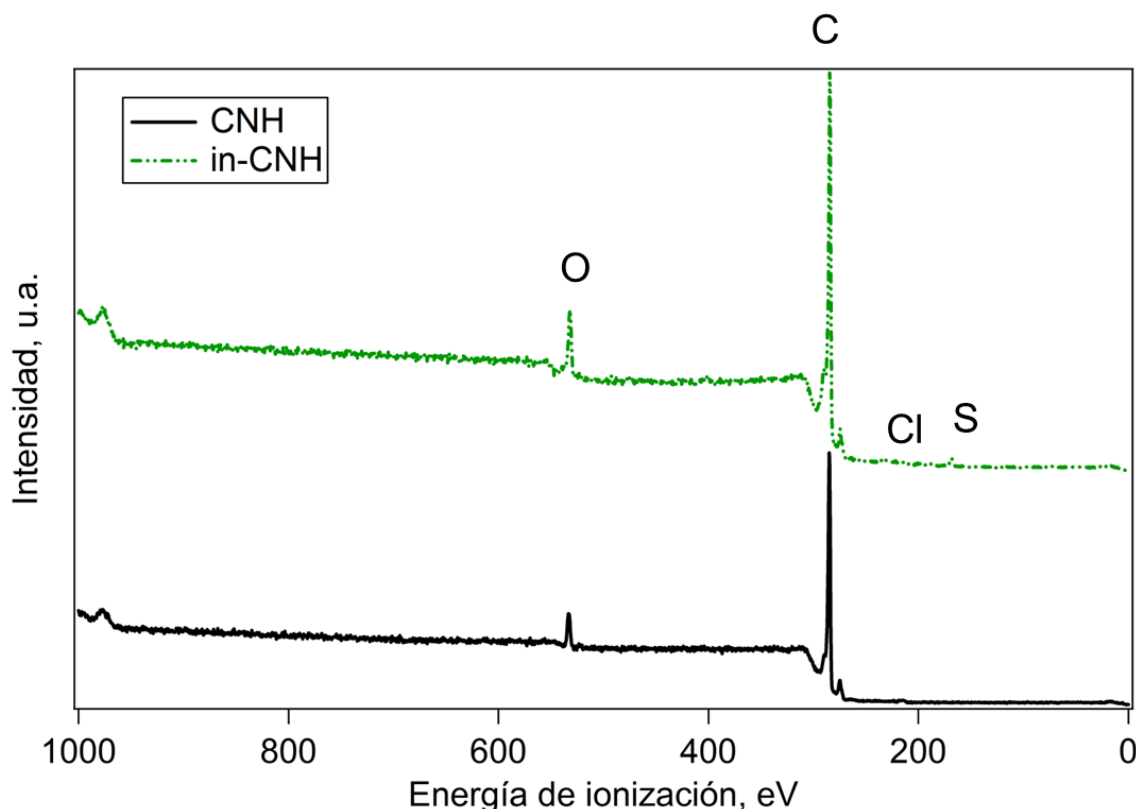


Figura 4.7. Espectros generales de XPS de los CNH de partida (línea negra) y de los CNH individualizados (línea discontinua verde).

La muestra de partida CNH contiene solo carbono y oxígeno. Después del tratamiento con ácido clorosulfónico, in-CNH muestra también señales de azufre y cloro como muestra la Figura 4.7. y los datos de la Tabla 4.1.

Los resultados de XPS muestran que el tratamiento con ácido clorosulfónico, además de conseguir CNH individualizados, da lugar a muestras con distinta composición habiendo presencia de grupos con azufre y cloro. El contenido en cloro es pequeño y el de azufre es más significativo.

Tabla 4.1. Contenido atómico de elementos calculado a partir de las áreas integradas de los espectros de XPS mostrados en la Figura 4.7.

	% C	% O	% S	% Cl
CNH	95,43	4,57	-	-
in-CNH	94,11	4,70	1,12	0,07

El estudio de espectros XPS de alta resolución (Figura 4.8.) permite la identificación y cuantificación de los distintos entornos químicos del carbono y de otros elementos presentes en la superficie de las muestras de *nanohorns* como oxígeno y azufre.

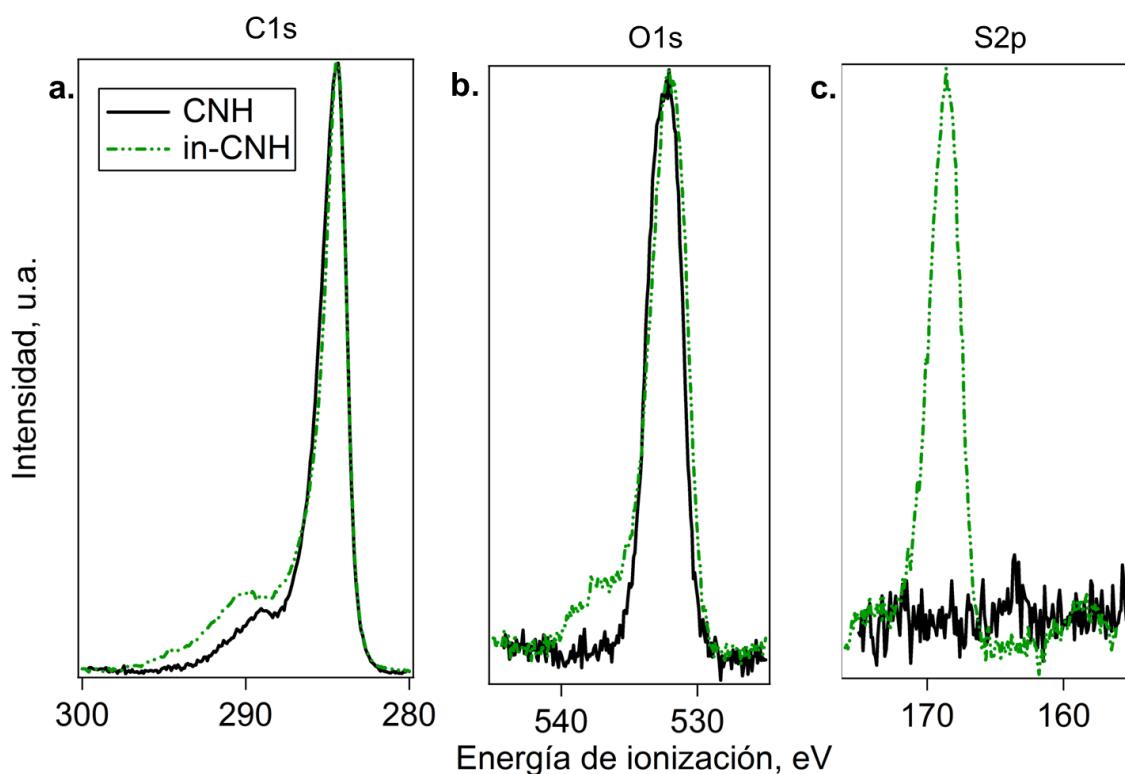


Figura 4.8. Espectros XPS de alta resolución de los CNH de partida (línea negra) y de los CNH individualizados (línea discontinua verde) a. C1s, b. O1s y c. S2p. Los espectros han sido normalizados para facilitar su comparación.

El pico del C1s (Figura 4.8.a.) se descompone en cinco componentes:¹⁸ contribución Csp² a 284,4 – 284,6 eV, contribución Csp³ a 284,8 eV y los grupos funcionales oxigenados depositados en la superficie de los CNH epoxi CO e hidroxilo C-OH se encuentran a 286,2 eV, COC éter y C = O carbonilo a 287,6 eV y (H) OC = O carboxílico y lactona a 289,0 eV.¹⁸

Después del tratamiento de individualización, el espectro del C1s muestra un ligero incremento en el contenido de grupos oxigenados que no resulta relevante (Tabla 4.2.). Las áreas de Csp² y Csp³ apenas muestran variación por lo que no se han creado nuevos defectos en la red sp². Además, no se observan nuevas componentes que pudieran corresponder a la formación de la unión covalente de otro tipo de grupo funcional en las paredes de CNH que pudiese provenir del tratamiento con ácido clorosulfónico.

Tabla 4.2. Contenido en distintos tipos de carbono y grupos funcionales oxigenados calculado a partir de las áreas integradas de los espectros de XPS C1s.

	% Csp ²	% Csp ³	% CHO	% COH	% COOH
CNH	68,24	21,75	4,59	2,73	2,70
in-CNH	68,68	17,74	6,33	4,05	3,19

El pico del O1s para la muestra CNH muestra la contribución de 3 componentes: C=O carbonilo, C-OH hidroxilo, COOH carboxilo a 532,4 eV, C-O epoxi a 532,6 eV y C-O-C éter a 532,9 eV.¹⁸ Después del tratamiento de individualización con ácido clorosulfónico, aparece una nueva componente a 531,1 eV correspondiente a S=O.

Tabla 4.3. Contenido en distintos tipos de oxígeno a partir de las áreas integradas de los datos de XPS O 1s.

	% C=O carbonilo, C-OH hidroxilo, COOH carboxilo	% C-O epoxi	% C-O-C éter	% S=O
CNH	46,18	30,86	22,96	-
in-CNH	23,72	30,52	38,55	7,21

Finalmente, se examinó la estabilidad térmica de las muestras de CNH en un análisis TGA realizado en atmósfera de nitrógeno (Figura 4.9.).

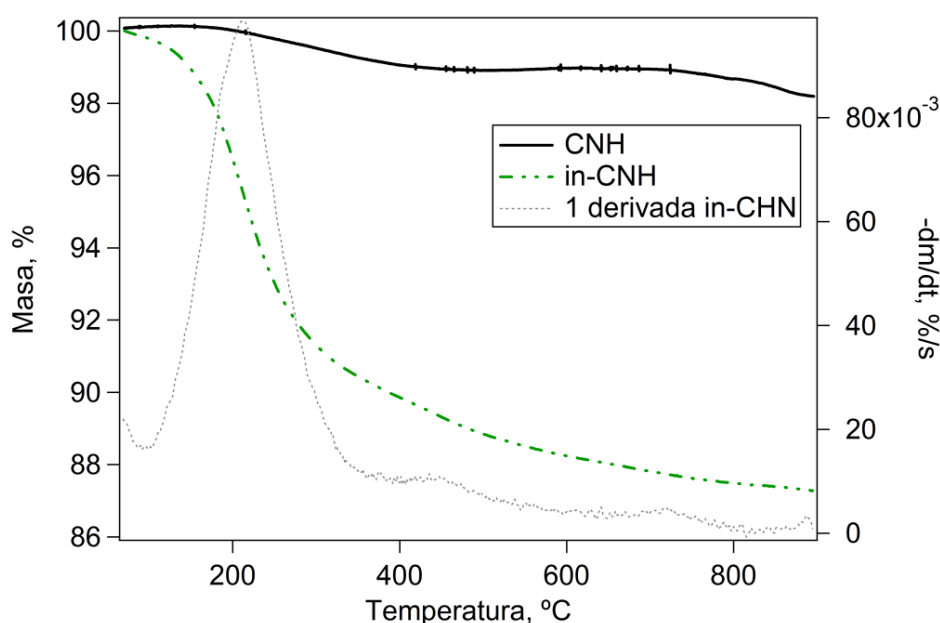


Figura 4.9. Análisis termogravimétrico para CNH (línea negra) e in-CNH (línea discontinua verde) en atmósfera inerte. También se muestra la primera derivada de la curva de termogravimetría para in-CNH (línea punteada gris).

El termograma demuestra la estabilidad térmica de los CNH. Son estables al menos hasta 900 °C en atmósfera inerte. Sin embargo, cuando se examinó la muestra in-CNH, se observó una pérdida de peso en el rango de temperatura 195 – 250 °C (Figura 6). Teniendo en cuenta que las muestras CNH e in-CNH se secaron a vacío (100 °C, 0,3 bar, 12 h) antes de realizar los ensayos TGA, y que los CNH funcionalizados covalentemente se descomponen térmicamente entre 250 y 500°C al perder primero los aditivos orgánicos adsorbidos,¹⁹⁻²⁰ la temperatura de descomposición $T = 202$ °C identificada en la muestra in-CNH se asigna a las especies basadas en clorosulfonato adsorbidas. Esto se corrobora al considerar que las resinas sulfonadas se descomponen por encima de 220 °C,²¹ sugiriendo que si los restos de sulfonato se hubieran anclado covalentemente en in-CNH, su descomposición se habría observado por encima de esa temperatura. Sin embargo, la primera derivada de la curva TGA para in-CNH muestra una etapa importante de degradación térmica a 202 °C, temperatura muy por encima del punto de ebullición del ácido sulfúrico atrapado producido durante la hidrólisis del ácido clorosulfónico o moléculas de agua y lo suficientemente baja como para que no sea asignada a los grupos sulfonato unidos covalentemente. La absorción es tan importante que mantiene el dopado tipo *p*- de la muestra. También la individualización aumenta la reactividad de los CNH.

4.5. Conclusiones

A diferencia de los métodos previos de obtención de in-CNH, que precisaban del empleo de atmósferas inertes en procesos no escalables, aquí se demuestra un método fácil para la individualización de los CNH por tratamiento de los agregados de CNH con ácido clorosulfónico. Es un proceso escalable que produce CNH individualizados de alta calidad con adsorción de especies de clorosulfonato en los CNH, dando lugar a dopado tipo *p*-.

4.6. Referencias

1. O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E., Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2002**, 297 (5581), 593-596.
2. Newson, R. W.; Dean, J.; Schmidt, B.; Driel, H. M. v., Ultrafast carrier kinetics in exfoliated graphene and thin graphite films. *Opt. Express* **2009**, 17 (4), 2326-2333.
3. Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V., Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2011**, 5 (1), 26-41.

4. Karousis, N.; Suarez-Martinez, I.; Ewels, C. P.; Tagmatarchis, N., Structure, Properties, Functionalization, and Applications of Carbon Nanohorns. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (8), 4850-4883.
5. Park, S.; Srivastava, D.; Cho, K., Generalized Chemical Reactivity of Curved Surfaces: Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2003**, *3* (9), 1273-1277.
6. Zhang, M.; Yudasaka, M.; Miyawaki, J.; Fan, J.; Iijima, S., Isolating Single-Wall Carbon Nanohorns as Small Aggregates through a Dispersion Method. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (47), 22201-22204.
7. Zhang, M.; Yamaguchi, T.; Iijima, S.; Yudasaka, M., Individual Single-Wall Carbon Nanohorns Separated from Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (26), 11184-11186.
8. Voiry, D.; Pagona, G.; Canto, E. D.; Ortolani, L.; Morandi, V.; Noé, L.; Monthieux, M.; Tagmatarchis, N.; Penicaud, A., Reductive dismantling and functionalization of carbon nanohorns. *Chemical Communications* **2015**, *51* (24), 5017-5019.
9. Stergiou, A.; Liu, Z.; Xu, B.; Kaneko, T.; Ewels, C. P.; Suenaga, K.; Zhang, M.; Yudasaka, M.; Tagmatarchis, N., Individualized p-Doped Carbon Nanohorns. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (35), 10468-10472.
10. Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K., Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters* **1999**, *309* (3), 165-170.
11. Li, N.; Wang, Z.; Zhao, K.; Shi, Z.; Gu, Z.; Xu, S., Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon* **2010**, *48* (5), 1580-1585.
12. Yuge, R.; Yudasaka, M.; Toyama, K.; Yamaguchi, T.; Iijima, S.; Manako, T., Buffer gas optimization in CO₂ laser ablation for structure control of single-wall carbon nanohorn aggregates. *Carbon* **2012**, *50* (5), 1925-1933.
13. Bandow, S.; Rao, A. M.; Sumanasekera, G. U.; Eklund, P. C.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S., Evidence for anomalously small charge transfer in doped single-wall carbon nanohorn aggregates with Li, K and Br. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2000**, *71* (5), 561-564.
14. Parra-Vasquez, A. N. G.; Behabtu, N.; Green, M. J.; Pint, C. L.; Young, C. C.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Goyal, A.; Ajayan, P. M.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; Hauge, R. H.; Pasquali, M., Spontaneous Dissolution of Ultralong Single- and Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3969-3978.

15. Ramesh, S.; Ericson, L. M.; Davis, V. A.; Saini, R. K.; Kittrell, C.; Pasquali, M.; Billups, W. E.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E., Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (26), 8794-8798.
16. Reed, C. A.; Kim, K.-C.; Bolskar, R. D.; Mueller, L. J., Taming Superacids: Stabilization of the Fullerene Cations HC₆₀ and C₆₀⁺. *Science* **2000**, *289* (5476), 101-104.
17. Dhall, S.; Jaggi, N., Structural Studies of Functionalized Single-Walled Carbon Nano-Horns. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2015**, *23* (11), 942-946.
18. Levi, G.; Senneca, O.; Causà, M.; Salatino, P.; Lacovig, P.; Lizzit, S., Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS. *Carbon* **2015**, *90*, 181-196.
19. Pagona, G.; Karousis, N.; Tagmatarchis, N., Aryl diazonium functionalization of carbon nanohorns. *Carbon* **2008**, *46* (4), 604-610.
20. Rotas, G.; Sandanayaka, A. S. D.; Tagmatarchis, N.; Ichihashi, T.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Ito, O., (Terpyridine)copper(II)–Carbon Nanohorns: Metallo-nanocomplexes for Photoinduced Charge Separation. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (14), 4725-4731.
21. Havrikiak, S.; Negami, S., A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1966**, *14* (1), 99-117.

5. PREPARACIÓN DE TINTAS Y PELÍCULAS DE SWCNT METÁLICOS Y SEMICONDUCTORES

5.1. Resumen

En este capítulo, los SWCNT se dispersan en un medio acuoso con ayuda de un surfactante para dar lugar a una tinta que se purifica por UCF y finalmente se separa mediante columna cromatográfica de gel en tintas que mayoritariamente contienen SWCNT metálicos o semiconductores. La separación se realiza directamente en condiciones ambientales y se evalúa la influencia de la concentración de la tinta de partida y la longitud de la columna de cromatográfica de gel Sephacryl. Además, la muestra de SWCNT de partida y las fracciones separadas se utilizan para preparar películas que se caracterizan electroquímicamente, mostrando una relación entre la respuesta óptica de las tintas de SWCNT y las propiedades electroquímicas de las películas de SWCNT.

5.2. Introducción

Los SWCNT individuales tienen carácter metálico o semiconductor, siendo posibles candidatos para el desarrollo de dispositivos electrónicos. Para el uso de los SWCNT en la mayoría de las aplicaciones es necesaria una etapa previa de dispersión en líquido, que idealmente conduzca a la estabilización y a la individualización de los SWCNT. Dado que los SWCNT de partida son altamente hidrófobos, la dispersión en agua debe lograrse mediante el uso de surfactantes y tratamientos con ultrasonidos.¹ Además, los métodos de producción de SWCNT dan lugar a SWCNT metálicos y semiconductores mezclados con diferentes impurezas amorfas y cristalinas, tales como partículas de catalizador, nanopartículas gráficas y carbono amorfo. En la mayoría de los casos, los métodos de purificación de SWCNT incluyen oxidación con aire, tratamientos con ácido, centrifugación, filtración, etc.^{2, 3} El método de UCF utilizado en esta Tesis Doctoral ha demostrado ser apropiado, rápido y aplicable a gran escala para la purificación de tintas de SWCNT.³

La separación de SWCNT entre especies metálicas y semiconductoras es necesaria para mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos basados en SWCNT. Los SWCNT semiconductores encuentran su aplicación como canales en transistores de efecto de campo, sensores y otros nanodispositivos, mientras que los SWCNT metálicos podrían usarse como cables conductores en circuitos nanoelectrónicos.⁴⁻⁹ La separación de SWCNT de acuerdo con sus propiedades electrónicas se está realizando desde distintos enfoques para lograr la separación de los SWCNT, incluidas las técnicas de la UCF en gradiente de densidad, la cromatografía en gel y la separación selectiva en fases de polímeros.¹⁰⁻¹²

Las tintas de SWCNT pueden procesarse en forma de películas mediante una amplia gama de técnicas de depósito que incluyen: impresión por inyección de tinta (*ink-jet*), *roll to roll*, recubrimiento por inmersión (*dip-coating*), recubrimiento por pintado con aerógrafo, o depósito por gota a gota (*drop-coating*).¹³⁻¹⁶ Las películas, cables, fibras, circuitos y revestimientos preparados con estas técnicas podrían ser de interés para aplicaciones en electrónica, sensores y dispositivos de almacenamiento de energía, entre otros. Por lo tanto, un tema interesante de estudio es si las propiedades electrónicas de los SWCNT individuales pueden transferirse a sistemas de películas macroscópicas.

En este capítulo, se estudia el efecto de diferentes variables en el método de separación de SWCNT por columna cromatográfica, específicamente la concentración de la dispersión SWCNT inicial y la longitud de la columna. Las fracciones de SWCNT resultantes se caracterizaron por absorción óptica y se utilizaron para preparar películas. Estas películas se utilizaron como electrodos y fueron caracterizadas por CV. La relevancia de este capítulo radica en la comprensión de los parámetros involucrados en la separación por cromatografía de gel para optimizar el método y obtener condiciones para un procesamiento a gran escala. Además, los distintos electrodos fabricados con las fracciones obtenidas de la separación cromatográfica muestran comportamientos electroquímicos diferentes lo cual está en concordancia con las propiedades ópticas de cada fracción de SWCNT.

5.3. Sección experimental

5.3.1. Materiales

Los SWCNT HiPco (diámetro 0,8-1,2 nm, longitud media 1 μm , masa residual TGA < 35% en forma de Fe_2O_3) fueron comprados a Nanointegris (Boisbriand, Canada). SDS ($\geq 98,5\%$) se adquirió a Sigma-Aldrich.

Se usó gel Sephacryl (s-200, GE Healthcare) para la separación cromatográfica de SWCNT.

5.3.2. Purificación y separación de las tintas de SWCNT

El procedimiento experimental para la purificación y la separación de SWCNT consistió en 3 pasos: dispersión, UCF y separación cromatográfica. Los SWCNT se sometieron a tratamiento de con sonda de ultrasonidos (Sonda UP400S de 400 W de Hielscher a 0,5 ciclos y 60 % de amplitud) durante 1 h en 10 mL de una solución acuosa de SDS al 0,5% (Figura 5.1.a.). Se investigaron diferentes concentraciones de la dispersión inicial SWCNT: 2, 1, 0,5 y

0,25 mg·mL⁻¹. Para evitar el calentamiento, el vial se mantuvo en un baño de hielo durante el tratamiento con ultrasonidos.

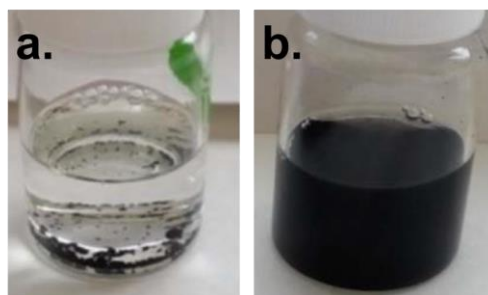


Figura 5.1. a. material HiPco SWCNT en SDS al 0,5 % y b. dispersión de HiPco SWCNT en SDS al 0,5 % después del tratamiento de ultrasonidos con sonda.

Luego, la dispersión se purificó mediante UCF a 200.000 x g durante 1 h (Ultracentrífuga Optima L-100XP de Beckman Coulter, rotor SW55Ti 3671), eliminando las partículas de catalizador residual, el carbono amorfo y los agregados de SWCNT.¹⁷

Una vez que los SWCNT se purificaron e individualizaron, se procedió a la separación cromatográfica. Se utilizó una jeringa de plástico de 10 mL (diámetro interno 1,35 cm) en posición vertical con gel Sephacryl como columna cromatográfica. La separación se realizó por gravedad en condiciones ambientales de temperatura y presión (Figura 5.2.).

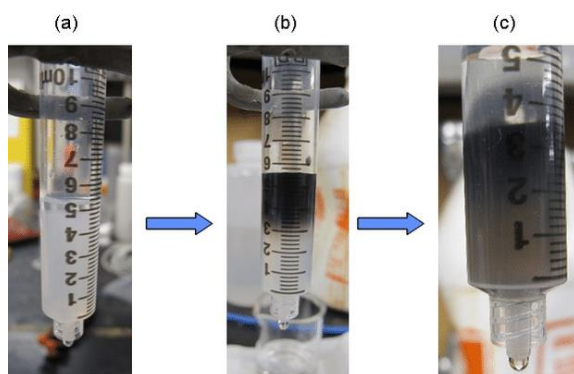


Figura 5.2. Fotografías de la cromatografía en columna en gel una muestra de SWCNT: a. gel empaquetado en la columna y equilibrado con SDS, b. muestra original SWCNT agregada a la parte superior de la columna, c. empieza el proceso de elución de los SWCNT y la separación.¹⁸

Se hicieron pasar 3 mL de la dispersión purificada por UCF de SWCNT a través de la columna de gel (Figura 5.4.a). La elución se realizó utilizando secuencialmente 3 mL de SDS al 0,5, 1, 2 y 4 % y se recogieron las diferentes fracciones.¹⁹ La dispersión purificada inicial y las cuatro fracciones eluidas se denominan en lo sucesivo SWCNT y Fr. 1, Fr. 2, Fr. 3 y Fr. 4., respectivamente (Figura 5.4.b.).

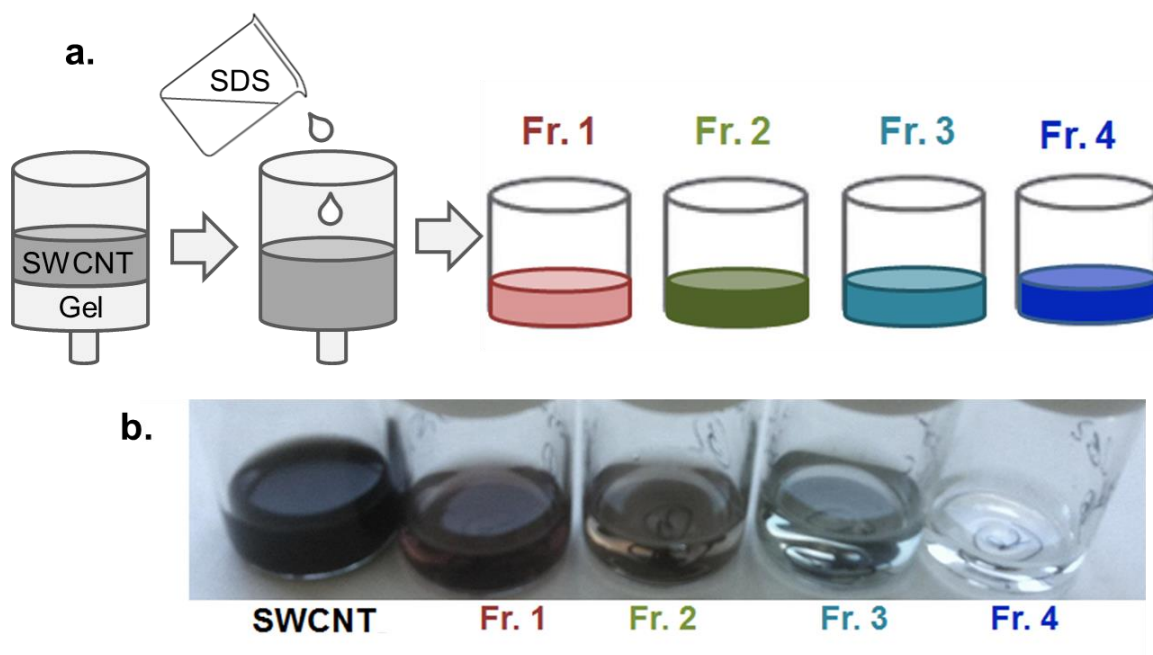


Figura 5.3. a. Diagrama esquemático de la separación cromatográfica SWCNT con cuatro etapas de elución. b. Fotografía de la dispersión SWCNT inicial y las cuatro fracciones recogidas.²⁰

5.3.3. Espectroscopía de absorción de las tintas SWCNT

Las fracciones recogidas se caracterizaron por absorción óptica. Los espectros UV/Vis se midieron utilizando Shimadzu UV-2401PC en cubetas de cuarzo con una longitud de recorrido de 1 cm.

La técnica proporciona información semicuantitativa sobre las conformaciones SWCNT (n , m) presentes en la suspensión líquida. Por lo tanto, permite evaluar la eficacia de la técnica de separación cromatográfica utilizada. Cada banda espectral se evaluó siguiendo un procedimiento práctico similar al propuesto por Itkis y col.²². El procedimiento se basa en el cálculo de un área de pico normalizado, como se explica en la Figura 5.4.

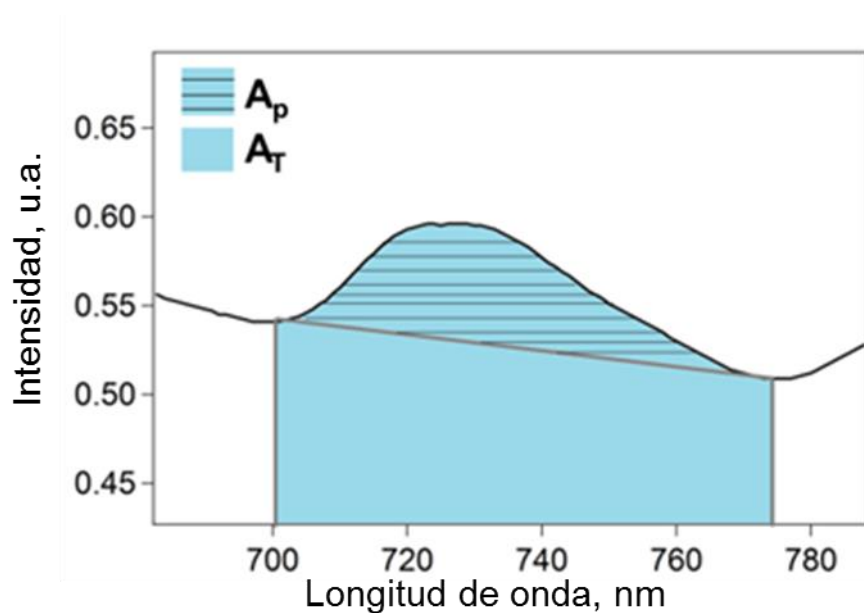


Figura 5.4. Ilustración esquemática de una banda de absorción óptica en una muestra típica de SWCNT indicando los dos tipos de área bajo la curva usados en el cálculo del área normalizada.²⁰

La relación de valores $A_{p,i} / A_{t,i} \%$ se calcula a partir de las áreas bajo la curva, tales como las que se indican en la Figura 5.4., y aplicando la expresión:

$$\frac{A_{p,i}}{A_{t,i}} \% = \left(\frac{A_{p,i} / A_{t,i}}{\sum_{i=1}^4 A_{p,i} / A_{t,i}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

donde $A_{p,i}$ y $A_{t,i}$ son las áreas bajo pico y el área total de cada banda del espectro siendo i cada banda $\lambda=550$ nm, $\lambda=646$ nm, $\lambda=733$ nm y $\lambda=795$ nm.

5.3.4. Películas SWCNT

1 mL de las tintas fueron depositadas en sustratos Solems SA (Palaiseau, Francia) de óxido de estaño fluorado (FTO, 80 nm en portaobjetos de vidrio de 1 mm, 25 x 10 mm², R ~ 100 sq·m⁻²) por un método gota a gota de forma que se deposita un pequeño volumen de tinta de SWCNT sobre un sustrato y se deja secar.

5.4. Resultados y discusión

5.4.1. Tintas SWCNT separación cromatográfica: estudio de dos variables

La Figura 5.3.b. muestra la dispersión de SWCNT de partida y las cuatro fracciones separadas en la columna de cromatografía. Las fracciones tienen diferentes colores, más concretamente rojo, verde, azul claro y azul oscuro, que reflejan la diferente respuesta óptica, lo que confirma la separación exitosa de SWCNT.

Se estudian dos variables en el proceso de la separación de SWCNT por cromatografía en gel: el efecto de la concentración inicial de SWCNT y el efecto de la longitud de la columna de gel. La Figura 5.3.a. muestra el esquema del proceso de carga y las fracciones obtenidas después de la separación.

Las secciones de la Figura 5.5.a.1., 5.5.b.1., 5.5.c.1. y 5.5.d.1. muestran los espectros de absorbancia de las fracciones recogidas Fr.1 (rojo), Fr.2 (verde), Fr.3 (azul claro) y Fr. 4 (azul oscuro), utilizando diferentes concentraciones de inicio de HiPco SWCNT, 2, 1, 0,5 y 0,25 mg·mL⁻¹ respectivamente. Los coeficientes normalizados $A_{p,i}/A_{t,i}$ de los centros de las bandas a $\lambda=550$ nm, $\lambda=646$ nm, $\lambda=733$ nm y $\lambda=795$ nm se muestran para todas las fracciones recogidas en las secciones de la Figura 5.5.a.2., 5.5.b.2., 5.5.c.2. y 5.5.d.2.

En los espectros de absorbancia presentados en la Figura 5.6., la región marcada en gris se asigna a los SWCNT metálicos (energía de transición óptica, E_{11}^M), banda a 555 nm. Las regiones naranja, morada y amarilla representan los SWCNT semiconductores (transición electrónica E_{22}^S) y comprenden las bandas más intensas a $\lambda=646$ nm, $\lambda=733$ nm y $\lambda=795$, respectivamente. En las gráficas de la Figura 5.5., los valores de $A_{p,i}/A_t$ de las bandas más intensas en cada región (555 nm, cuadrados grises; 646 nm, círculos naranjas; 733 nm, triángulo morado; y 795 nm lazo amarillo) se representan para las fracciones recogidas: Fr. 1 rojo, Fr. 2 verde, Fr. 3 azul claro y Fr. 4 azul oscuro.

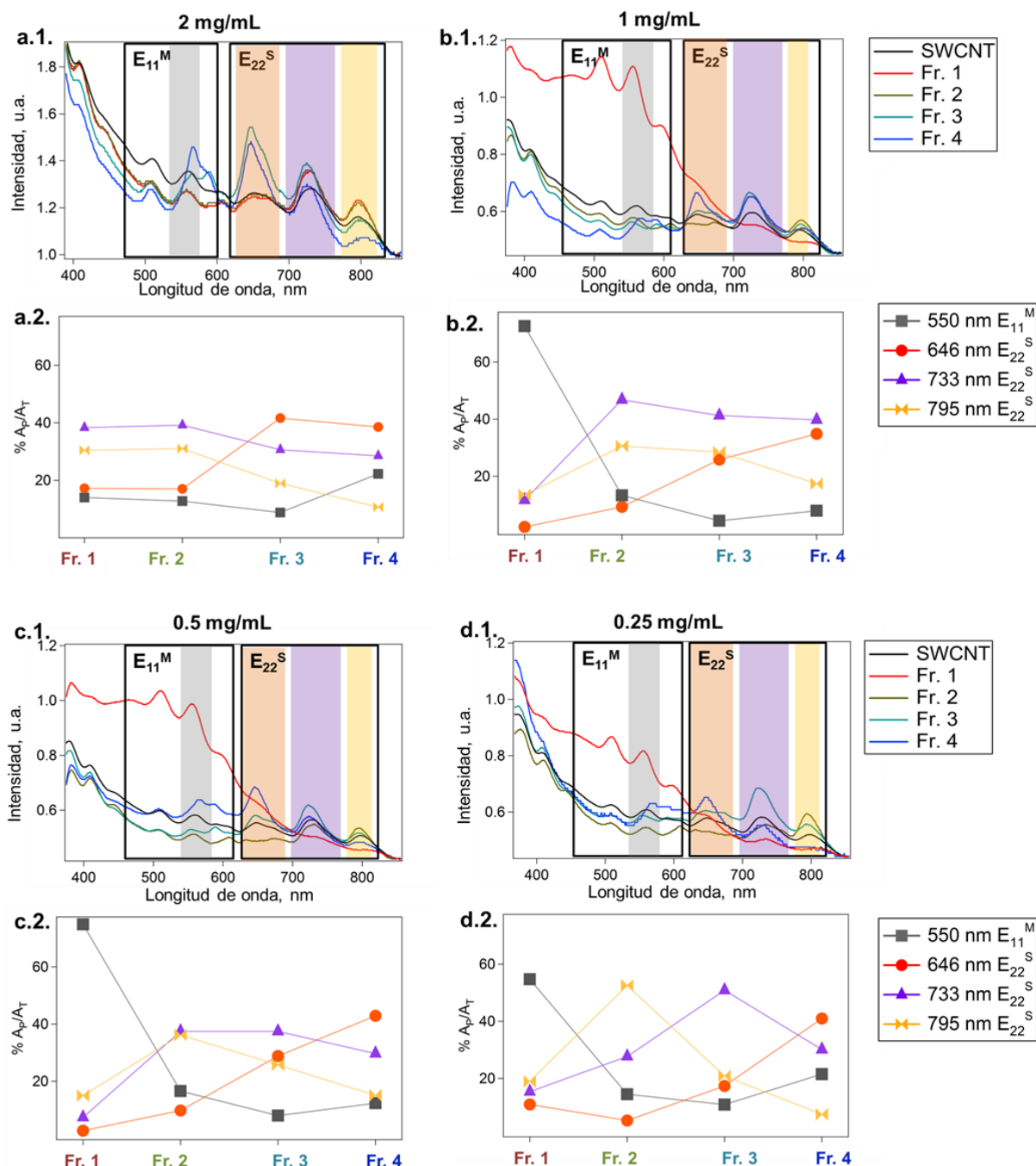


Figura 5.5. Estudio de la concentración inicial de la dispersión de SWCNT de partida a. $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, b. $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, c. $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y d. $0,25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. a.1., b.1., c.1. y d. 1. espectros de absorbancia de los SWCNT iniciales (línea negra) y las fracciones Fr. 1 (roja), Fr. 2 (verde), Fr. 3 (azul claro) y Fr. 4 (azul oscuro), las regiones gris, naranja, morada y amarilla corresponden a SWCNTs en resonancia a través de la transición electrónica E_{11}^M y a través de la transición electrónica E_{22}^S con distintas absorción a distintas λ , respectivamente. a.2., b.2., c.2. y d.2. áreas relativas $A_{p,i}/A_{t,i}$ para cada pico dentro de las cuatro fracciones.²⁰

En la Figura 5.5.a.2., que corresponde a $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de la concentración de SWCNT inicial, los valores de la relación $A_{p,i}/A_{t,i}$ no presentan cambios significativos entre las diferentes fracciones de SWCNT. La contribución de cada banda es similar en todas las fracciones

mostrando que no hay enriquecimiento de un tipo de SWCNT de diámetro determinado en ninguna de las fracciones. Este resultado parece indicar que apenas se ha producido la separación.

Sin embargo, en el caso de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Figura 5.5.b.2.) la primera fracción (Fr 1. espectro rojo) muestra bandas de absorbancia más intensas en el rango de 400-650 nm, que están asociadas a transiciones electrónicas entre las primeras vHS metálicas E_{11}^M . Se observan tres bandas en la región E_{11}^M , relacionadas con varias conformaciones de SWCNT metálicos. El valor de $A_{p,550}/A_t$ se muestra muy alto en la Fr. 1 indicando que la dispersión está enriquecida en SWCNT metálicos. Por el contrario, las siguientes fracciones (Fr. 2, Fr. 3 y Fr. 4) presentan las bandas más intensas en resonancia a través de E_{22}^S . Con la concentración de SWCNT HiPco de partida de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ se puede decir que se ha conseguido separar SWCNT metálicos y semiconductores.

Además, en el caso de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Figura 5.5.c.), no solo los SWCNT se clasificaron por metálico y semiconductor, sino que también los SWCNT en resonancia a través de E_{22}^S se pueden clasificar por diámetro siendo la separación más específica y los SWCNT semiconductores de mayor diámetro eluyen en primer lugar (Fr. 2, espectro verde). Las últimas fracciones (Fr. 3 espectro azul claro y Fr. 4 espectro azul oscuro) están enriquecidas en los SWCNT semiconductores de menor diámetro (ver Figura 5.5.c.2. triángulos morados y círculos naranjas).

La especificidad es más notable aún, si la concentración es menor ($0,25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Figura 5.5.d.). Los SWCNT semiconductores eluyen, comenzando por los SWCNT con los diámetros más grandes. La Fr. 2 contiene varias conformaciones de SWCNT semiconductores E_{22}^S con valores de diámetros más anchos presentando la banda más intensa a 795 nm (lazos amarillos en la Figura 5.5.d.2.). La Fr. 3 está enriquecida en los SWCNT con absorción en la banda a 733 nm en el espectro de absorbancia (triángulos morados en la Figura 5.6.5.2.) y la última fracción Fr. 4 incluye los SWCNT que quedaron en la columna después de las anteriores eluciones predominando la intensidad de la banda a 646 nm con valores de d_t más pequeños (círculos naranjas en la Figura 5.5.d.2.). La disminución de la concentración de las dispersiones de SWCNT de partida proporciona separaciones más específicas de SWCNT llegando no solo a separar entre metálicos y semiconductores, sino también enriqueciendo muestras con SWCNT de distribuciones de diámetros determinadas.

De manera similar, la influencia de la longitud de la columna se evaluó utilizando columnas de 5 y 10 cm (Figura 5.6.).

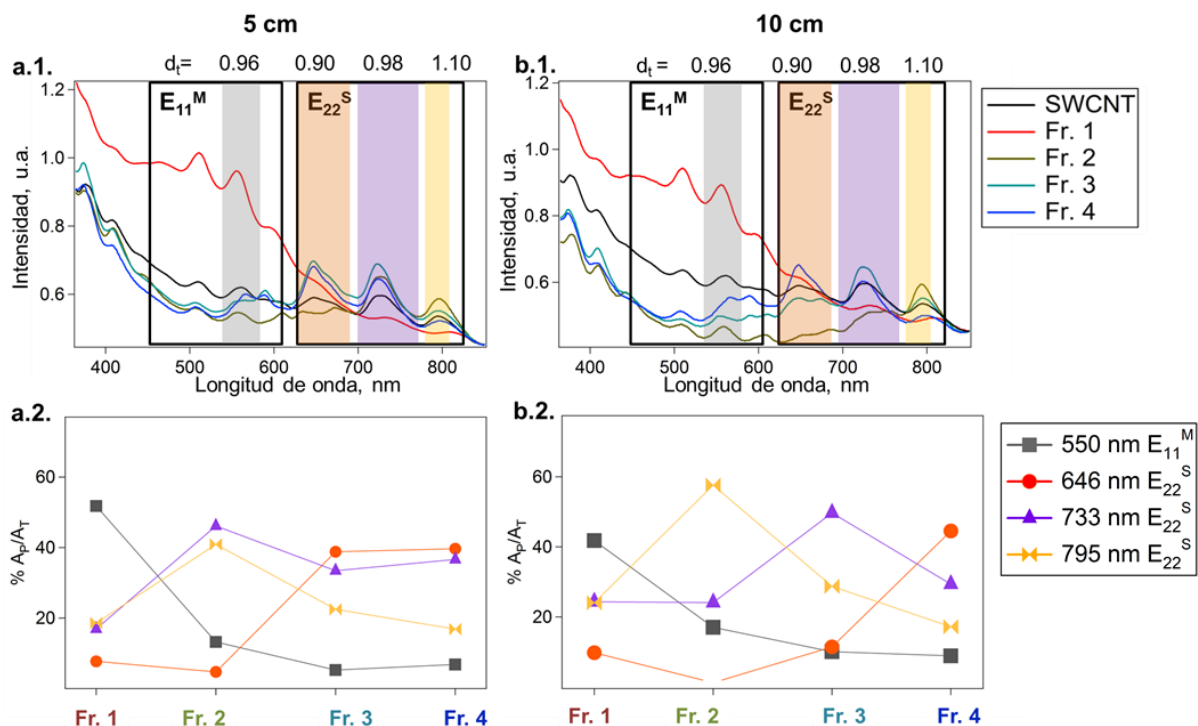


Figura 5.6. Estudio de la longitud de la columna de separación cromatográfica a. 5 cm y b. 10 cm. a.1., b.1., c.1., y d. 1. espectros de absorbancia de los SWCNT iniciales (línea negra) y las fracciones Fr. 1 (roja), Fr. 2 (verde), Fr. 3 (azul claro) y Fr. 4 (azul oscuro), las regiones gris, naranja, morada y amarilla corresponden a SWCNTs en resonancia a través de la transición electrónica E_{11}^M y a través de la transición electrónica E_{22}^S con distintas absorción a distintas λ , respectivamente. a.2., b.2., c.2. y d.2. áreas relativas $A_{p,i}/A_t$ para cada pico dentro de las cuatro fracciones.²⁰

Los resultados mostrados en la Figura 5.6.a.2. corresponden a una longitud de columna de 5 cm. Las bandas correspondientes a SWCNT en resonancia a través de E_{11}^M son las más intensas en la primera fracción (Fr. 1). Por el contrario, las siguientes fracciones (Fr. 2, Fr. 3 y Fr. 4) presentan las bandas más intensas en resonancia a través de E_{22}^S .

En el caso de la columna de 10 cm (Figura 5.6.b.), no solo los SWCNT se clasificaron por metálicos y semiconductores, sino también los SWCNT en resonancia a través de E_{22}^S se separan por diámetro. Los últimos SWCNT que eluyen son aquellos con menor diámetro (Fr. 4), y los que tienen el mayor diámetro se eluyen en primer lugar (Fr. 2). En la Figura 5.6.b.2. se aprecian para la Fr. 1 valores más altos de $A_{p,550}/A_t$ que el resto, significando que Fr. 1 está enriquecida en SWCNT metálicos (cuadrados grises). La Fr. 2, enriquecida en SWCNT semiconductores de d_t grandes (lazos amarillos), muestra $A_{p,795}/A_t$ más predominante. Y las

Fr. 3 y Fr. 4 están enriquecidas en SWCNT semiconductores de d_t estrechos (triángulos morados y círculos naranjas).

Estudiando diferentes concentraciones iniciales de la dispersión de SWCNT de partida y diferentes longitudes de gel en la columna cromatográfica, se comprueba que estos parámetros afectan a la separación cromatográfica de SWCNT, obteniéndose separaciones mejores con valores bajos de concentración de SWCNT de partida y longitudes más grandes de columna cromatográfica.

Con el mismo procedimiento que se ha descrito, se intentó llevar a cabo la separación cromatográfica de SWCNT funcionalizados por oxidación (Capítulo 2, serie SWCNT-A y serie SWCNT-N) y por sales de diazonio (Capítulo 3, SWCNT-A y SWCNT-B). Ambos procedimientos de funcionalización han sido mostrados en capítulos anteriores y aquí se quiso estudiar la influencia de los grupos funcionales anclados a las paredes de los SWCNT en la separación cromatográfica. En ambos casos, la separación de SWCNT entre metálicos y semiconductores no fue exitosa ya que los SWCNT introducidos en la columna no eluyeron a través de ella. Se quedaron al principio de la columna sin eluir. Esto demuestra que la química superficial de los SWCNT es pieza clave en la interacción de los SWCNT y el gel Sephacryl y, por lo tanto, en la separación cromatográfica de SWCNT.

De igual forma, se experimentó con la muestra de *nanohorns* con y sin individualización (Capítulo 4, CNH e in-CNH). Era de esperar que los CNH sin individualizar no eluyeran debido a la formación de grandes agregados llamados *dalias*. Por eso, se estudió la muestra in-CNH, para intentar separar los CNH en sus distintas conformaciones ya que, como se ha explicado en el Capítulo 1 Introducción, los CNH pueden dar lugar a distintas estructuras en función del ángulo en la punta de CNH y los números de petágonos (Figura 1.9. Capítulo 1 Introducción). Estos intentos tampoco fueron exitosos.

5.4.2. Películas SWCNT: análisis electroquímico

La separación cromatográfica de la dispersión de SWCNT de partida da lugar a muestras de SWCNT con diferentes propiedades optoelectrónicas. Aquí estudiamos la relación de estas propiedades con la respuesta electroquímica de los electrodos SWCNT, que se analiza mediante estudio por CV en un medio alcalino (Figura 5.8.).

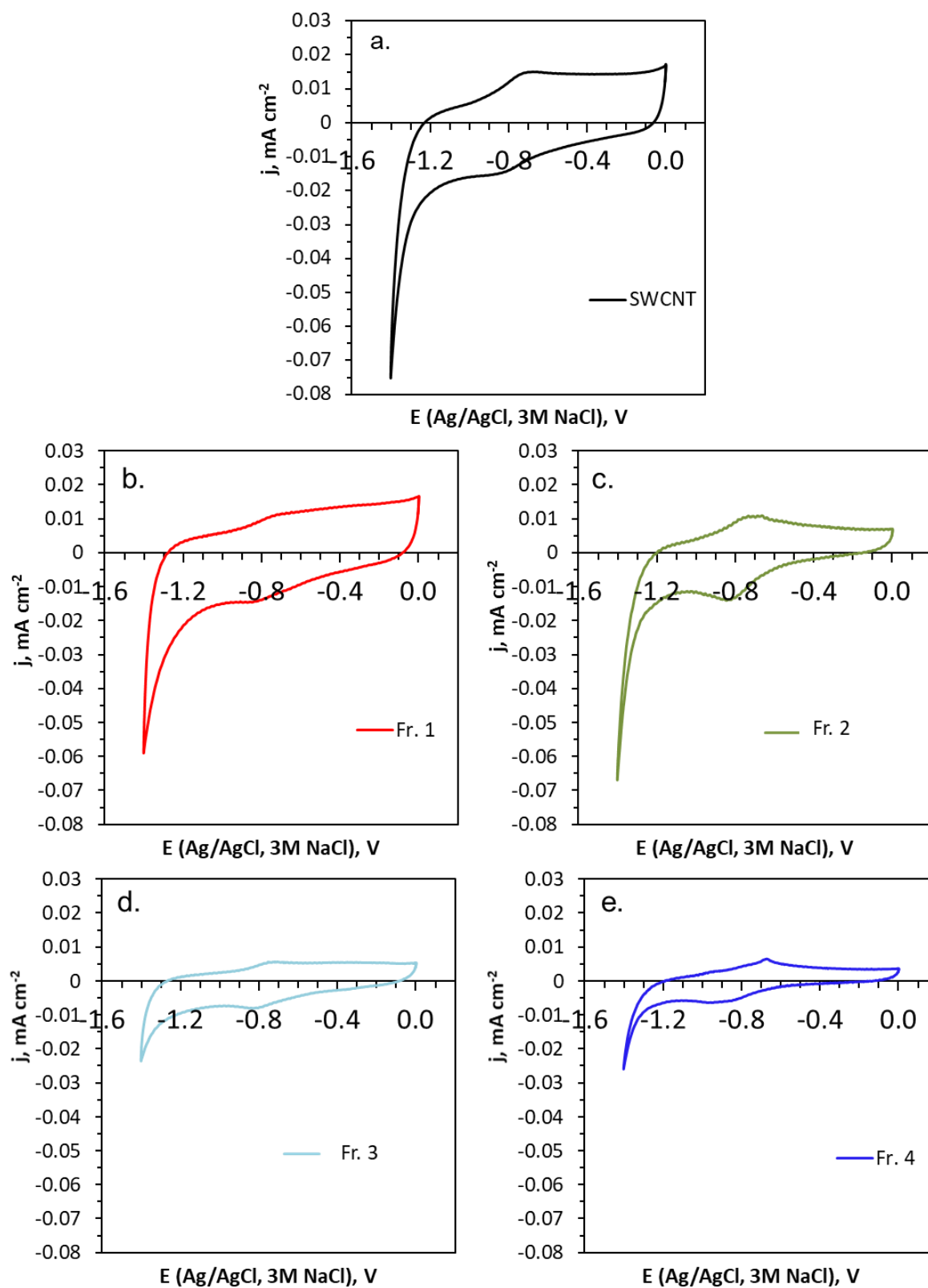


Figura 5.7. CV de la película de los SWCNT de partida y de las películas con las fracciones separadas Fr. 1, Fr. 2, Fr. 3 y Fr. 4.

Como vemos en la Figura 5.7. la separación cromatográfica de los SWCNT en diferentes composiciones conformacionales modifica la respuesta electroquímica de los electrodos SWCNT.

En el voltamperograma de la película de la dispersión de partida SWCNT (Figura 5.7.a.) aparece un pico faradaico, alrededor de $E = -0,7$ V. No obstante, el voltamperograma muestra forma relativamente rectangular y los picos faradaicos solo representan, en comparación, contribuciones de baja intensidad. En la bibliografía, esos picos faradaicos se han asociado al proceso de reducción de los SWCNT, cuyos potenciales redox se evaluaron y se encontró dependencia con la conformación SWCNT (n, m).^{21, 22}

En la Figura 5.8.b., el voltamperograma de la película Fr. 1 SWCNT, que contiene principalmente SWCNT metálicos, tiene una forma aún más rectangular, en concordancia con los estudios encontrados en la bibliografía sobre los SWCNT metálicos,²² y alcanza valores altos de corriente, lo que indica un aumento de la capacidad de doble capa.

La película de Fr. 2 SWCNT muestra una forma menos rectangular que el Fr. 1 SWCNT y el pico faradaico alrededor de $-0,7$ V se puede apreciar mejor.

Las películas obtenidas con las fracciones Fr. 3 y Fr. 4 de SWCNT muestran capacidades de doble capa más bajas que en los electrodos preparados con la dispersión de SWCNT de partida y las fracciones Fr. 1 y Fr. 2.

Los cambios que observamos en la capacidad y en la intensidad de los picos faradaicos pueden estar relacionados con las propiedades electrónicas intrínsecas de las diferentes conformaciones SWCNT y su capacidad de transferencia o acumulación de carga. Normalmente el aumento de la capacidad se asocia con el área superficial y la conductividad eléctrica dada por los materiales de carbono nanoestructurados. Sin embargo, aquí se demuestra que las características electrónicas de cada electrodo preparado con tintas enriquecidas en SWCNT con conformaciones distintas son decisivas para el comportamiento del electrodo resultante, ya que no todas las fracciones SWCNT conducen a los mismos resultados.²³

5.5. Conclusiones

Los resultados muestran que esta técnica sencilla de cromatografía de columna de gel separa efectivamente los SWCNT en semiconductores y metálicos. La concentración de la dispersión

inicial de SWCNT y la longitud de la columna desempeñan un papel importante en la separación de SWCNT con diámetros específicos. Las condiciones óptimas para una separación de SWCNT en función de sus conformaciones (n,m) más específica se alcanzan con bajas concentraciones de SWCNT y columnas largas. Este estudio proporciona datos relevantes para la aplicación de la separación cromatográfica de los SWCNT a gran escala. Con la caracterización por CV se obtiene que una alta concentración de SWCNT metálicos conduce a un aumento de la capacidad de doble capa. La obtención de SWCNT con un carácter electrónico bien controlado y diámetros específicos es una etapa crítica para el desarrollo de dispositivos electrónicos y nanocircuitos basados en SWCNT. Este capítulo revela una relación entre las propiedades ópticas de los SWCNT y la respuesta electroquímica de los electrodos SWCNT, y sugiere nuevas ideas para transferir las propiedades de nanoescala a los sistemas macroscópicos.

5.6. Referencias

1. Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Schmidt, J.; Talmon, Y., Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. *Nano Letters* **2003**, 3 (10), 1379-1382.
2. Hou, P.-X.; Liu, C.; Cheng, H.-M., Purification of carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, 46 (15), 2003-2025.
3. Ansón-Casaos, A.; González-Domínguez, J. M.; Lafragüeta, I.; Carrodegua, J. A.; Martínez, M. T., Optical absorption response of chemically modified single-walled carbon nanotubes upon ultracentrifugation in various dispersants. *Carbon* **2014**, 66, 105-118.
4. Sayago, I.; Terrado, E.; Aleixandre, M.; Horrillo, M. C.; Fernández, M. J.; Lozano, J.; Lafuente, E.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Martínez, M. T.; Gutiérrez, J.; Muñoz, E., Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 122 (1), 75-80.
5. Sayago, I.; Santos, H.; Horrillo, M. C.; Aleixandre, M.; Fernández, M. J.; Terrado, E.; Tacchini, I.; Aroz, R.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Martínez, M. T.; Gutiérrez, J.; Muñoz, E., Carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection. *Talanta* **2008**, 77 (2), 758-764.
6. Martínez, M. T.; Tseng, Y.-C.; Salvador, J. P.; Marco, M. P.; Ormategui, N.; Loinaz, I.; Bokor, J., Electronic Anabolic Steroid Recognition with Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **2010**, 4 (3), 1473-1480.

7. Martínez, M. T.; Tseng, Y.-C.; González, M.; Bokor, J., Streptavidin as CNTs and DNA Linker for the Specific Electronic and Optical Detection of DNA Hybridization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (42), 22579-22586.
8. Sieben, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Montilla, F.; Martínez, M. T.; Morallón, E., Electrochemical behaviour of different redox probes on single wall carbon nanotube buckypaper-modified electrodes. *Electrochimica Acta* **2014**, *135*, 404-411.
9. Gasnier, A.; González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Hernández-Ferrer, J.; Pedano, M. L.; Rubianes, M. D.; Martínez, M. T.; Rivas, G., Single-Wall Carbon Nanotubes Covalently Functionalized with Polylysine: Synthesis, Characterization and Analytical Applications for the Development of Electrochemical (Bio)Sensors. *Electroanalysis* **2014**, *26* (8), 1676-1683.
10. Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C., Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 60.
11. Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H., Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nature Communications* **2011**, *2*, 309.
12. Khripin, C. Y.; Fagan, J. A.; Zheng, M., Spontaneous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (18), 6822-6825.
13. Gunaydin, O.; Demir, A.; Demir, G. E.; Yücedağ, İ.; Çoşut, B., The Preparation of Transparent Organic Field Effect Transistor Using a Novel EDOT Functional Styrene Copolymer Insulator With a PEDOT:PSS Gate Electrode. *Macromolecular Research* **2018**, *26* (2), 164-172.
14. Dan, B.; Irvin, G. C.; Pasquali, M., Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films. *ACS Nano* **2009**, *3* (4), 835-843.
15. Mirri, F.; Ma, A. W. K.; Hsu, T. T.; Behabtu, N.; Eichmann, S. L.; Young, C. C.; Tsentelovich, D. E.; Pasquali, M., High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating. *ACS Nano* **2012**, *6* (11), 9737-9744.
16. Ansón-Casaos, A.; Mis-Fernández, R.; López-Alled, C. M.; Almendro-López, E.; Hernández-Ferrer, J.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T., Transparent conducting films made of different carbon nanotubes, processed carbon nanotubes, and graphene nanoribbons. *Chemical Engineering Science* **2015**, *138*, 566-574.

17. Ansón-Casaos, A.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T., Separation of single-walled carbon nanotubes from graphite by centrifugation in a surfactant or in polymer solutions. *Carbon* **2010**, 48 (10), 2917-2924.
18. Gangoli, V. S.; Azhang, J.; Willett, T. T.; Gelwick, S. A.; Haroz, E. H.; Kono, J.; Hauge, R. H.; Wong, M. S., Using Nonionic Surfactants for Production of Semiconductor-Type Carbon Nanotubes by Gel-Based Affinity Chromatography. *Nanomaterials and Nanotechnology* **2014**, 4, 19.
19. Blanch, A. J.; Quinton, J. S.; Shapter, J. G., The role of sodium dodecyl sulfate concentration in the separation of carbon nanotubes using gel chromatography. *Carbon* **2013**, 60, 471-480.
20. Santidrian, A.; Lozano, N.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Ansón-Casaos, A., Preparation of metallic and semiconducting SWCNT inks by a simple chromatographic method: A two-parameter study. In *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 2018; Vol. PartF2, pp 229-238.
21. Hodge, S. A.; Bayazit, M. K.; Tay, H. H.; Shaffer, M. S. P., Giant cationic polyelectrolytes generated via electrochemical oxidation of single-walled carbon nanotubes. *Nature Communications* **2013**, 4, 1989.
22. Hirana, Y.; Juhasz, G.; Miyauchi, Y.; Mouri, S.; Matsuda, K.; Nakashima, N., Empirical Prediction of Electronic Potentials of Single-Walled Carbon Nanotubes With a Specific Chirality (n,m). *Scientific Reports* **2013**, 3, 2959.
23. Ansón-Casaos, A.; Rubio-Muñoz, C.; Hernández-Ferrer, J.; Santidrian, A.; Benito, A. M.; Maser, W. K., Capacitive and Charge Transfer Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes in TiO₂ Electrodes. *ChemPhysChem* **2019**, 20 (6), 838-847.

6. PROCESADO LÁSER DE PELÍCULAS DE SWCNT

6.1. Resumen

Se prepararon películas de SWCNT a partir de dispersiones de SWCNT y se llevó a cabo su procesamiento con una fuente de radiación láser. Para obtener fracciones de SWCNT enriquecidas en metálicos o semiconductores se utilizó el método de cromatografía en gel, como hemos visto en el capítulo anterior. Las fracciones recogidas en fase líquida se caracterizaron por espectroscopía Raman y espectroscopía de absorción y, posteriormente, se realizó su depósito sobre sustratos de vidrio para aplicar los tratamientos láser. El procesamiento con láser se realizó a dos longitudes de onda diferentes (1064 y 355 nm) y la fluencia se varió entre 41 y 3041 mJ·cm⁻² en condiciones ambientales. La morfología de la superficie de las películas de SWCNT se examinó antes y después del procesamiento con láser mediante microscopía óptica, SEM y AFM. Se observó que se eliminaron parte de los SWCNT depositados y que otra parte de los SWCNT depositados permanecieron en las zonas tratadas por láser llamadas surcos, resultando películas conductoras y transparentes. Se realizó un estudio optoelectrónico y morfológico mediante espectroscopía Raman y SEM, respectivamente. Se observó una degradación selectiva de ciertos SWCNT dependiendo de la muestra (metálicos o semiconductores) y la longitud de onda utilizada en el procesamiento láser (IR o UV).

6.2. Introducción

Como se ha descrito anteriormente, las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los SWCNT hacen que las películas conductoras transparentes de estos materiales sean candidatas para reemplazar al ITO así como para otras aplicaciones en electrónica, energía y sensores.¹⁻³ Las películas de SWCNT se han probado con éxito como componentes para diferentes dispositivos electrónicos y ópticos: en electrodos de OLED,⁴ como sensores capacitivos para actuar como dispositivos táctiles y flexibles,⁵ en componentes de pantallas de cristal líquido como electrodos transparentes,⁶ o en celdas solares orgánicas.⁷ Uno de los retos más importantes para el uso de películas de SWCNT es la fabricación de películas de bajos valores de resistividad superficial y que a la vez presenten elevada transmitancia para que pueda ser realmente una alternativa al ITO.

Para mejorar las propiedades de las películas de SWCNT se pueden llevar a cabo tratamientos post-depósito como por ejemplo: lavado de los surfactantes para aumentar la conductividad,⁸ tratamiento químico de mejora de adhesión conjuntamente con decapado para aumentar la transparencia,⁹ tratamiento electroquímico para aumentar la capacidad y cambiar los niveles

de dopado, etc. En este capítulo se describe la utilización de procesado láser sobre las películas de SWCNT para obtener películas transparentes, conductoras y con propiedades optoelectrónicas controladas.¹⁰⁻¹³

El procesado por láser es un tratamiento sencillo, libre de catalizadores, respetuoso con el medio ambiente y, en el caso particular de su uso en SWCNT, el proceso no genera gases tóxicos. Puede usarse para sintetizar o modificar películas y para fabricar directamente dispositivos electrónicos con propiedades mejoradas.¹⁴ El procesado de materiales por láser es una herramienta muy útil que tradicionalmente se ha usado en aplicaciones industriales, médicas y científicas.¹⁴ Generalmente se emplea en diferentes procesos como ablación, grabado y marcado, corte de diversos materiales, polimerización de monómeros orgánicos, e incluso transferencia por proceso LIFT (las siglas en inglés de *laser-induced forward transfer*).¹⁵⁻¹⁷ Además, debido al aumento de temperatura inducido por la fuente de alta energía láser, concretamente en el caso de los SWCNT, éstos pueden sufrir cambios estructurales como la transformación de C sp² a C sp³, defectos en las paredes de los SWCNT, la incorporación de SWCNT en sustratos de vidrio, destrucción de SWCNT en distintas atmósferas, destrucción selectiva de SWCNT, destrucción de grupos funcionales anclados a las paredes de los SWCNT, revertir funcionalización covalente en la red sp² de los SWCNT, encapsulación de moléculas en el interior, creación de nanocadenas de carbono.^{14, 17-30} El calentamiento inducido en procesos láser también puede llevar a cambios en los niveles de dopado.³¹

Este tipo de procesado puede ajustarse cambiando los parámetros de la fuente láser utilizada. En este capítulo hemos estudiado las modificaciones de dos parámetros: la longitud de onda utilizada y la fluencia. La longitud de onda de la radiación es uno de los factores más importantes, ya que determina el porcentaje de luz reflejada, absorbida o transmitida por el material, la profundidad de la penetración del haz en la muestra y el tipo de interacción con la red sp².³²⁻³⁴ La fluencia (θ) del láser es la propiedad para cuantificar la interacción láser-materia, ya que la fluencia se define como la densidad de energía en la región de la superficie iluminada de la muestra.³⁵⁻³⁷

$$\theta = \frac{P \cdot t}{\frac{4}{\pi} \cdot d^2} \quad \text{Ecuación 5.1.,}$$

siendo P potencia, t tiempo, d diámetro del haz láser.

Se han utilizado distintas longitudes de onda láser para estudiar los cambios en tres películas de SWCNT formadas por diferentes dispersiones de SWCNT enriquecidas en SWCNT metálicos y SWCNT semiconductores.

Aquí, se presenta el procesado con láser en películas SWCNT que, según los parámetros utilizados, se puede aplicar para mejorar la transparencia y seguir teniendo películas conductoras con destrucción selectiva de SWCNT metálicos o semiconductores.

6.3. Sección experimental

6.3.1. Materiales

Los SWCNT HiPco se adquirieron a Nanointegris Inc. (Boisbriand, Quebec, Canadá). El SDS ($\geq 98,5$ %) fue comprado a Sigma-Aldrich. Se usó un gel Sephacryl (s-200, GE Healthcare) para la separación cromatográfica de SWCNT.

6.3.2. Purificación y separación de las tintas de SWCNT

Los SWCNT HiPco de partida fueron dispersados, en concentración de $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, en una disolución de SDS al 0,5 % en agua desionizada. Para llevar a cabo la dispersión se utilizó una sonda de ultrasonidos (Hielscher UP400S) 0,5 ciclos, al 40 % amplitud, durante 1h con baño de hielo para evitar el sobrecalentamiento. La purificación se llevó a cabo por UCF a $\times 120.000 \text{ g}$ 1h (Optima L-100XP Beckman Coulter).³⁸

Una vez hechos los pasos previos de dispersión y purificación, ya se puede llevar a cabo la separación por columna de gel a temperatura y presión ambiente. Las condiciones en las que se llevó a cabo la columna fueron optimizadas previamente como se ha descrito en el capítulo anterior.³⁹ La separación se realizó utilizando una jeringuilla de diámetro 1,35 cm como columna con un lecho de 10 cm de gel Sephacryl. 3 mL de la dispersión de SWCNT purificada se pasaron a través de la columna y se añadieron secuencialmente 6 mL de SDS al 0,5 y 2 %. Las distintas fracciones fueron recogidas para su análisis.

6.3.3. Películas SWCNT

Las tintas fueron depositadas en los sustratos de vidrio por aerografiado con una pistola 475 Premium Sagola. Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de vidrio con dimensiones 1 x 2 cm y 1 mm de grosor. Los sustratos de vidrio se mantuvieron a 50 °C durante el depósito para

ayudar a la evaporación del agua que contienen las dispersiones de SWCNT. Posteriormente, se dejó secar 24h en condiciones ambientales y se procedió al lavado de SDS por inmersión de las películas en agua durante 4 h. Finalmente, se dejaron secar a temperatura ambiente.

6.3.4. Procesado láser de las películas de SWCNT

El tratamiento láser de las películas de SWCNT tuvo lugar con dos láseres pulsados de diferentes longitudes de onda (1064 y 355 nm) y se probaron fluencias entre 41 y 3041 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Estos experimentos tuvieron lugar en condiciones ambiente.^{18, 20}

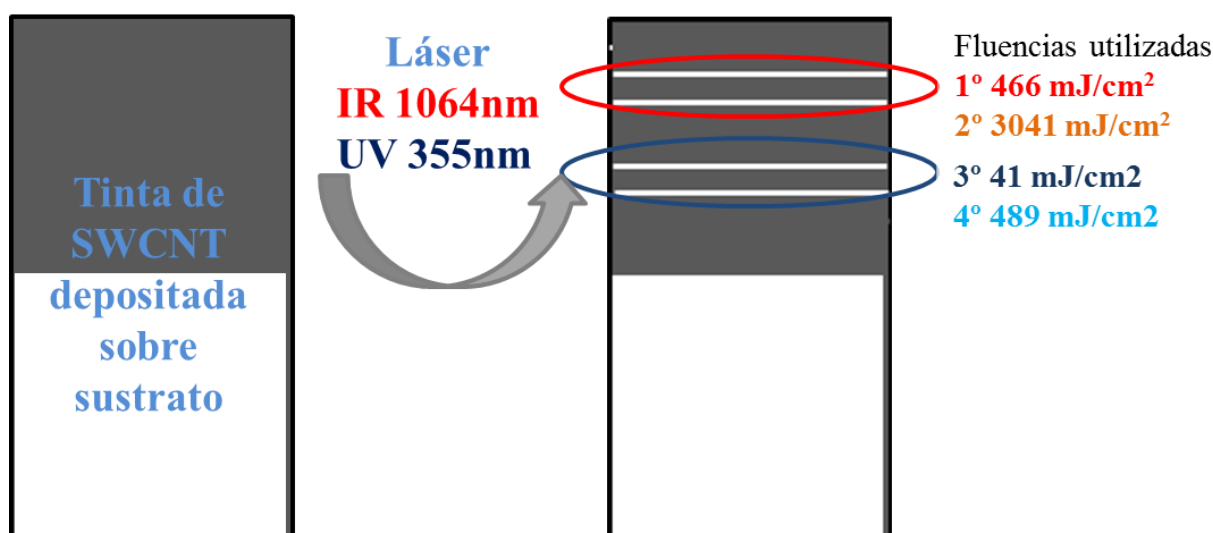


Figura 6.1. Esquema del tratamiento láser en las películas depositadas de SWCNT. Se realizaron diferentes surcos con longitudes de onda láser infrarrojo 1064 nm (1,17 eV) y ultravioleta 355 nm (3,49 eV) a distintas fluencias.

Los equipos utilizados fueron láseres pulsados de tecnología de nanosegundo, ambos con 10 ns de longitud de pulso: un láser de Nd:YAG de tecnología pulsado Q-Switch ($\lambda=1064$ nm, 1,17 eV) y un láser de fibra de tecnología de pulsado Q-Switch modelo Avia de Coherent ($\lambda=355$ nm, 3,49 eV). Ambos láseres estaban montados en una estructura M-Solv 101 hecha a medida en la empresa M-Solv y acoplados a un cabezal galvanométrico para guiar el haz láser sobre la superficie del material a irradiar.

6.3.5. Técnicas de caracterización

Espectroscopía de absorción

Los espectros de absorbancia UV/Vis/NIR se midieron utilizando un espectrómetro Shimadzu UV-2401PC empleando cubetas de cuarzo con una longitud de recorrido de 1 cm. La transparencia de las películas de SWCNT se evaluó midiendo la transmitancia de luz visible (% T) a 550 nm en un espectrómetro Shimadzu UV-2401PC.

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las dispersiones de SWCNT se adquirieron haciendo uso de una cubeta especial, registrando el espectro de la radiación dispersada a ángulo de 90°. en condiciones ambientales en un espectrómetro Raman LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon) con una energía de excitación láser de 1,58 eV (785 nm) y 2,33 eV (533 nm).

Los espectros Raman de las películas de SWCNT se adquirieron en un equipo Raman RENISHAW inVia equipado con una cámara CCD y un microscopio Leica. Se utilizó como fuente de excitación un láser 2,33 eV (532 nm), con potencia inferior a 1 mW y resolución espectral de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. El punto láser se enfocó en la superficie de la muestra utilizando un objetivo de larga distancia de trabajo 50x. Los espectros Raman se midieron en numerosos puntos de la muestra.

Perfilometría

La profundidad (pr) de los surcos realizados por procesamiento láser se midió con un perfilómetro Bruker Stylus Profiler modelo Dektak XT. Este equipo se utiliza para analizar la textura superficial y evaluar el espesor de películas delgadas planas midiendo la topografía. El perfilómetro está equipado con una punta de diamante que, con movimientos horizontales, escanea a través de la superficie y se recoge un registro continuo entre dos puntos dados obteniéndose los valores de rugosidad, desnivel u ondulaciones respecto a la referencia horizontal.



Figura 6.2. Equipo de medida perfilometría.

Resistividad superficial

Las medidas de resistividad superficial (R_s) se realizaron utilizando dos agujas de tungsteno, separadas 0,5 mm cada una, montadas en un sistema con tornillos. Se calibró ópticamente, a través de un microscopio óptico *in situ* y una regla milimétrica. Los cables de la aguja se controlaron en las películas y se ajustaron a una fuente de voltaje constante de 2 V. Se realizaron 10 medidas en diferentes ubicaciones a lo largo de los surcos procesados con láser.



Figura 6.3. Equipo de medida de la resistividad superficial con cuatro puntas. En este caso, se usó la configuración con dos puntas.

Microscopía

Las imágenes de microscopía óptica se obtuvieron con un microscopio ZEISS Axio Imager.A1M.

Las imágenes de AFM fueron obtenidas con un equipo BRUKER Microscope Dimension equipado con cantilever SCANASYST-AIR.

Las imágenes SEM fueron adquiridas con un microscopio CSEM-FEG INSPECT a 5 kV.

6.4. Resultados y discusión

6.4.1. Preparación de películas de SWCNT

La Figura 6.4. muestra los espectros de absorción UV/Vis/NIR (Figura 6.4.a.) y espectros Raman en la región RBM (Figura 6.4.b. y 6.4.c.) de la dispersión de partida y de las fracciones separadas Fr.I y Fr. II. Los colores de las dos fracciones eran diferentes, roja la primera y azul la segunda.

Los espectros de absorción óptica de las dispersiones de SWCNT purificadas y separadas en la Figura 6.4.a. se caracterizan por varias bandas que se refieren a las energías de transición electrónica de las vHS.⁴⁰⁻⁴² Comparando este espectro con los datos calculados de los SWCNT en el diagrama de Kataura, podemos identificar estas bandas como las bandas de absorción E_{11}^S y E_{22}^S que resultan de los SWCNT semiconductores y E_{11}^M banda de absorción de los SWCNT metálicos.^{41, 43-45} Estos espectros confirman la eficiencia de la separación. Mientras que los SWCNT iniciales presentan picos de transiciones electrónicas metálicas y semiconductoras, las fracciones Fr.I y Fr.II presentan bandas predominantes en la región de las transiciones electrónicas metálicas (E_{ii}^M) y semiconductoras (E_{ii}^S), respectivamente. Por lo tanto, la fracción Fr.I está enriquecida en SWCNT metálicos, mientras que la fracción Fr. II en SWCNT semiconductores. Por otro lado, se puede observar que para las longitudes de onda en el UV que van de 580 a 800 nm y de 1050 a 1400 nm, la absorción de SWCNT metálicos disminuye. Por lo tanto, con un procesado láser a longitudes de onda dentro de estos rangos los SWCNT metálicos estarían en resonancia. Por el contrario, si se utiliza láser con longitudes de onda UV, sería posible excitar selectivamente los SWCNT semiconductores.

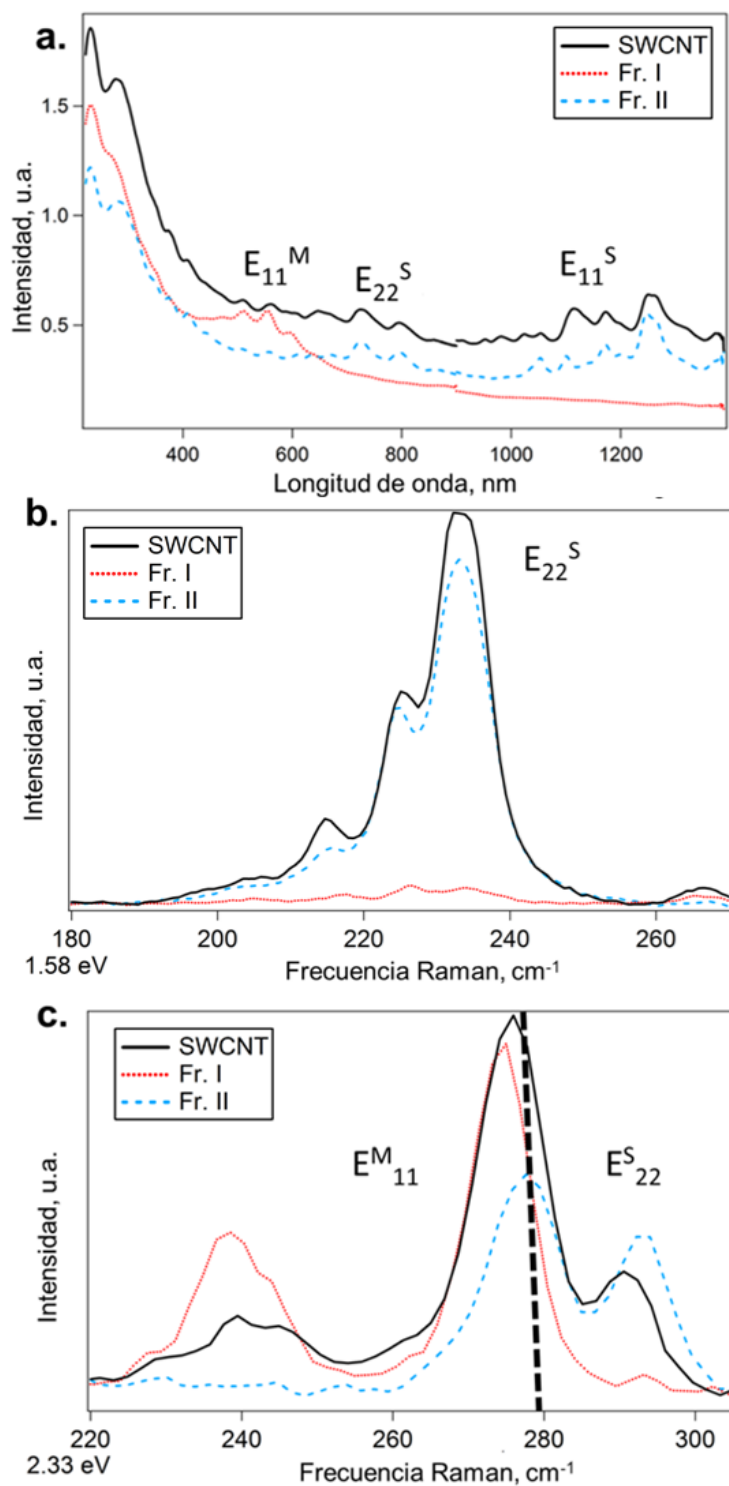


Figura 6.4. a. Espectros de absorción óptica de la dispersión de SWCNT inicial (línea negra) y las fracciones SWCNT recogidas: Fr. I (línea de puntos roja) y Fr. II (línea discontinua azul) y espectros Raman en la región RBM medidos en la dispersión SWCNT de partida (línea negra), Fr. I (línea punteada roja) y Fr. II (línea discontinua azul) excitada por b. 1,58 eV y c. 2,33 eV.

Las fracciones recogidas de la columna de cromatografía también se caracterizaron por espectroscopía Raman (Figura 6.4.b. y 6.4.c.). Los resultados de la espectroscopía Raman

muestran que la primera fracción (Fr. I) está enriquecida en SWCNT en resonancia a través de transiciones E_{11}^M y la última fracción (Fr. II) contiene principalmente SWCNT en resonancia a través de transiciones E_{22}^S . El d_t de SWCNT se puede determinar mediante el análisis de la frecuencia Raman de la región RBM de los espectros haciendo la descomposición con curvas Lorentzianas (Figura 6.5.).^{43, 46} Los SWCNT que utilizamos poseen una distribución de diámetro pequeño como se demuestra en la Tabla 6.1. calculados a partir del diagrama de Kataura.

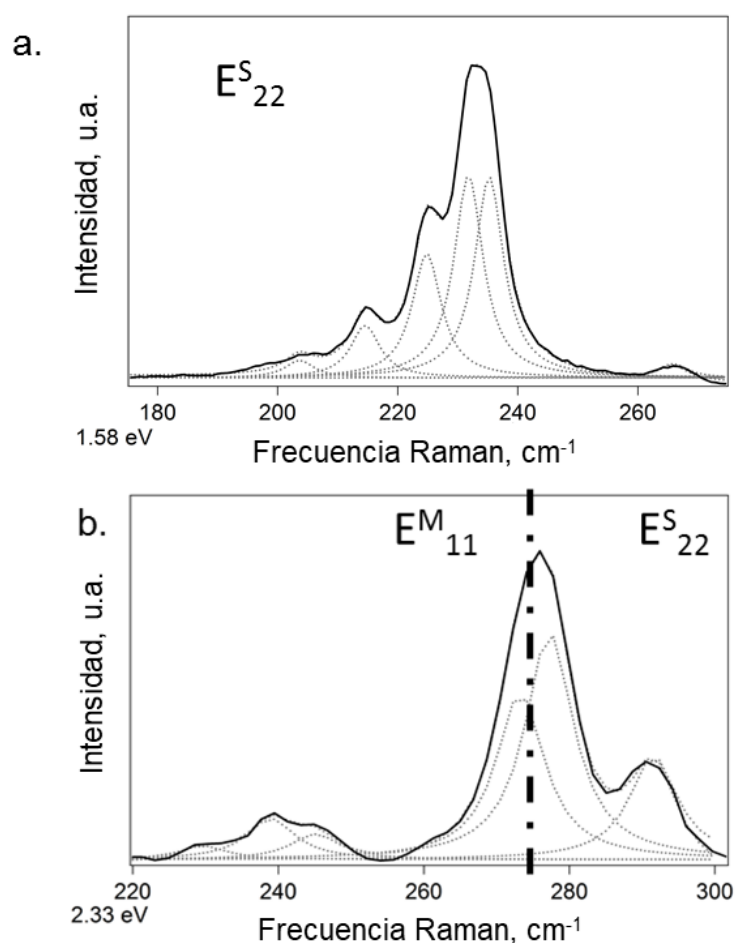


Figura 6.5. Espectros Raman en la región RBM medidos en líquido en la dispersión de SWCNT inicial (línea negra) con energía láser de a. 1,58 eV y b. 2,33 eV. La descomposición se realizó con componentes Lorentzianas. Las curvas grises punteadas corresponden a los componentes ajustados.

Tabla 6.1. Distribución del diámetro de la dispersión SWCNT de inicio calculada a partir de las frecuencias Raman RBM (ω_{RBM}). Las descomposiciones se realizaron con líneas Lorentzianas. Se utilizó el diagrama de Kataura para la asignación de las transiciones electrónicas.

E_{laser} , eV	ω_{RBM} , cm^{-1}	d_t , nm	(n,m)	E_{ii}
1.58	204	1,20	(12,5)	E_{22}^S
	215	1,15	(9,7)	
	225	1,05	(10,5)	
	232	1,01	(11,3)	
	235	0,99	(12,1)	
	267	0,92	(12,0)	
2.33	230	1,07	(12,1)	E_{11}^M
	240	1,03	(9,6)	
	245	0,90	(10,4)	
	274	0,85	(9,3)	
	278	0,82	(10,0)	E_{22}^S
	290	0,79	(9,2)	

Posteriormente estas dispersiones fueron utilizadas para la fabricación de las películas y su tratamiento láser como ha sido especificado en la Sección 3.

Tabla 6.2. Nomenclatura y resumen del procedimiento de preparación para las películas SWCNT a partir de las fracciones de tintas SWCNT obtenidas mediante la separación cromatográfica de gel en columna.

Tinta SWCNT	Película SWCNT	λ láser (eV)	Fluencia ($mJ \cdot cm^{-2}$)	Surco tratado por láser en la película de SWCNT
SWCNT	SWCNT	3,49	41	SWCNT-UV1
			489	SWCNT-UV2
		1,17	466	SWCNT-IR1
			3041	SWCNT-IR2
Fracción I – enriquecida en SWCNT metálicos	MetSWCNT	3,49	41	MetSWCNT-UV1
			489	MetSWCNT-UV2
		1,17	466	MetSWCNT-IR1
			3041	MetSWCNT-IR2
Fracción II – enriquecida en SWCNT semiconductores	SemSWCNT	3,49	41	SemSWCNT-UV1
			489	SemSWCNT-UV2
		1,17	466	SemSWCNT-IR1
			3041	SemSWCNT-IR2

6.4.2. Procesado láser de las películas de SWCNT

Las películas de SWCNT fueron tratadas por láser (Figura 6.1. y Tabla 6.2.). Se realizaron experimentos sistemáticos con diferentes longitudes de onda y fluencias. Basándose en estudios previos, se eligieron fluencias entre $40\text{-}3.000\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ y se usaron dos láseres con longitudes de onda muy distintas, concretamente una de alta energía UV 355 nm (3,49 eV) y otra de baja energía IR 1064 nm (1,17 eV).^{18, 20, 30}

Se observaron los surcos realizados mediante tratamiento con láser en las películas SWCNT con un microscopio óptico (Figura 6.5.). Los surcos obtenidos en las películas de SWCNT por el tratamiento láser muestran que parte de los SWCNT depositados en el vidrio han sido degradados o eliminados por el tratamiento láser. Gracias a estudios anteriores se sabe que los haces de SWCNT pueden sobrecalentarse y llegar a destruirse teniendo en cuenta la presencia de oxígeno en el proceso de ablación y la influencia de diferentes factores en su estabilidad, por ejemplo, la distribución de diámetros de los SWCNT.^{20-21, 24, 29}

Para estudiar la profundidad (*pr*) de los surcos realizados con láser, se realizan medidas de perfilometría estudiando la diferencia en el borde entre la parte que está tratada con láser y la que no.

Tabla 6.3. Medidas de perfil (*pr*) entre las zonas tratadas por láser y las no tratadas por láser.

	<i>pr</i> SWCNT, nm	<i>pr</i> MetSWCNT, nm	<i>pr</i> SemSWCNT, nm
IR1	63,1	137,9	67,9
IR2	81,6	200,1	135,9
UV1	76,8	24,2	40,4
UV2	99,8	30,0	68,5

Las medidas de perfilometría realizadas muestran la profundidad de los surcos realizados con el láser en las muestras de SWCNT depositadas en los sustratos de vidrio y se observa que la profundidad aumenta según aumenta la fluencia utilizada.

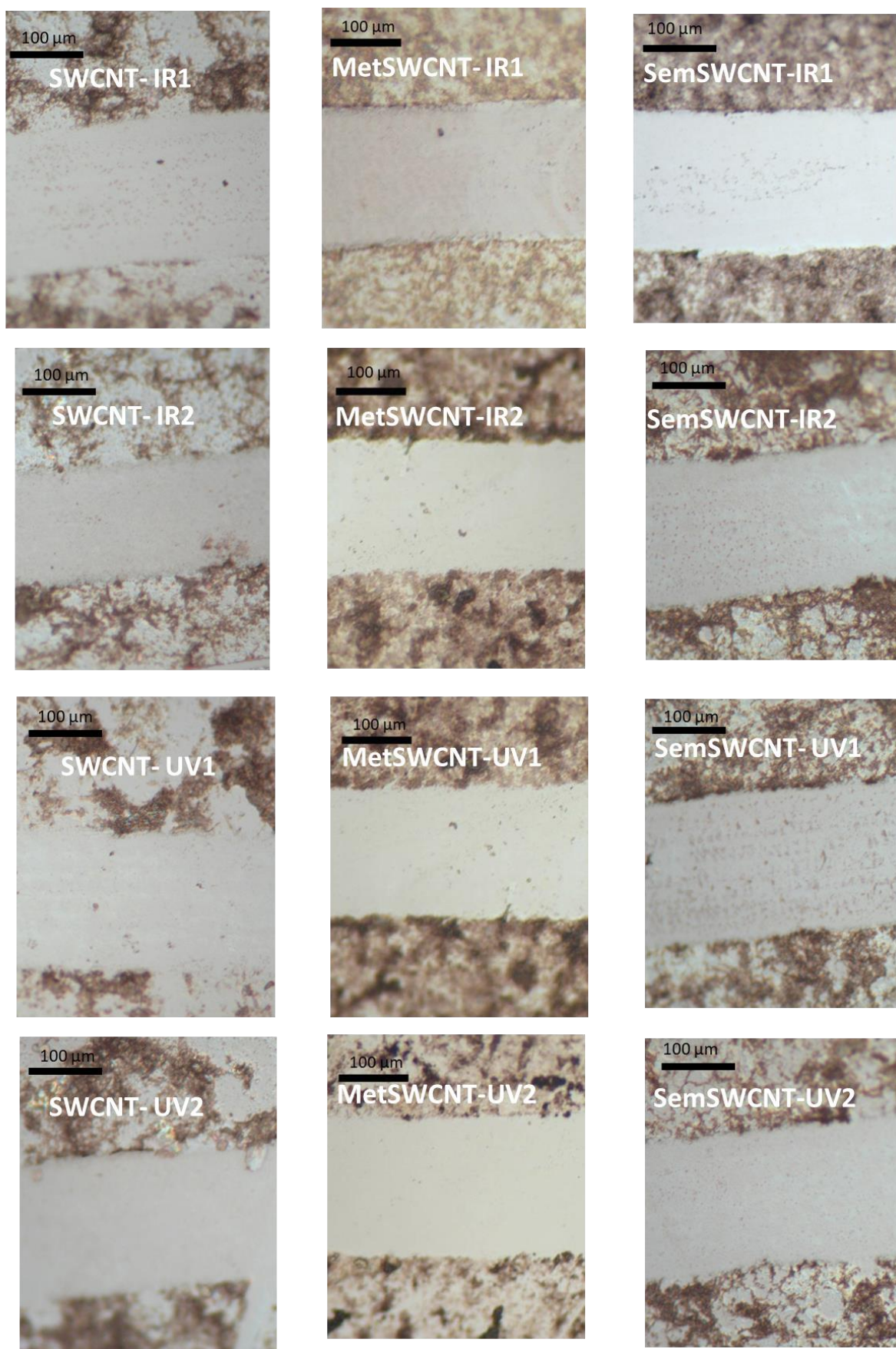


Figura 6.6. Imágenes de los surcos realizados por el tratamiento láser en las distintas muestras (ver Tabla 6.2.) (escala 100 μm).

La medida de perfil ($pr= 63,1$ nm) obtenida para la película SWCNT-IR1 coincide aproximadamente con la medida obtenida con AFM, 67,5 nm (Figura 6.7.).

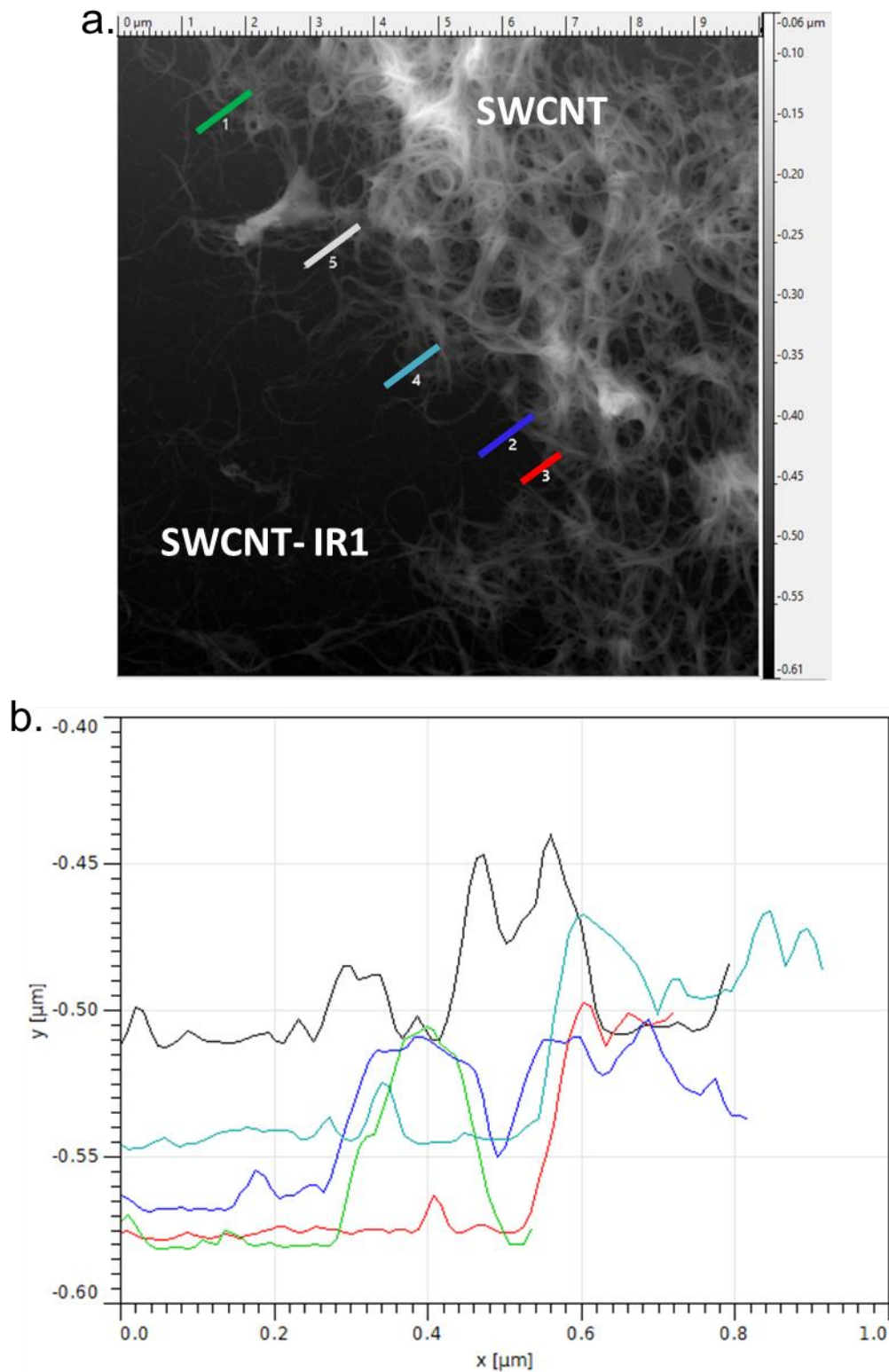


Figura 6.7. a. Imagen AFM de la película SWCNT del borde entre la zona sin tratamiento láser y el surco con procesado láser IR 1,17 eV fluencia $466 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (SWCNT-IR1). b. perfil de la zona en los distintos puntos marcados con líneas en la Figura 6.7.a.

Observando la Figura 6.7.a. se pueden apreciar SWCNT en el surco IR1 tratado por láser de 1,17 eV y fluencia $466 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se procede a estudiar más minuciosamente con imágenes AFM el surco tratado por láser y compararlo con otra zona no procesada por láser (Figura 6.8.). Los parámetros de rugosidad se obtuvieron con el software de análisis AFM. La rugosidad promedio (R_a) se define como el promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de altura de la superficie respecto del plano central.

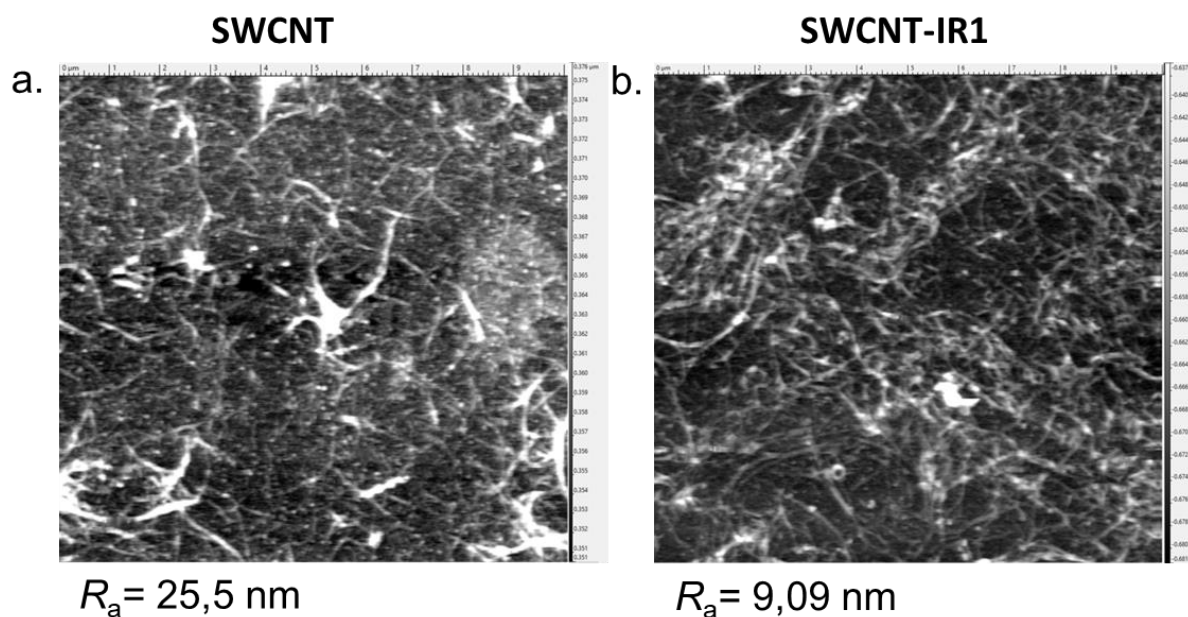


Figura 6.8. Imágenes AFM a. SWCNT y b. surco realizado por láser IR 1,17 nm eV fluencia $466 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (SWCNT-IR1)

En efecto, las imágenes de AFM permiten comprobar que en la parte tratada por láser se puede seguir observando la existencia de una red interconectada de SWCNT. Se obtiene de esta forma una película de SWCNT transparente (ver Figura 6.6.) y superficialmente menos rugosa que la película de SWCNT de partida. La rugosidad, medida por AFM, disminuye de 25,5 a 9,09 nm.

La morfología de la superficie del material es una cuestión importante. Se estudiaron los surcos realizados por láser con SEM en todas las muestras (Figura 6.9.).

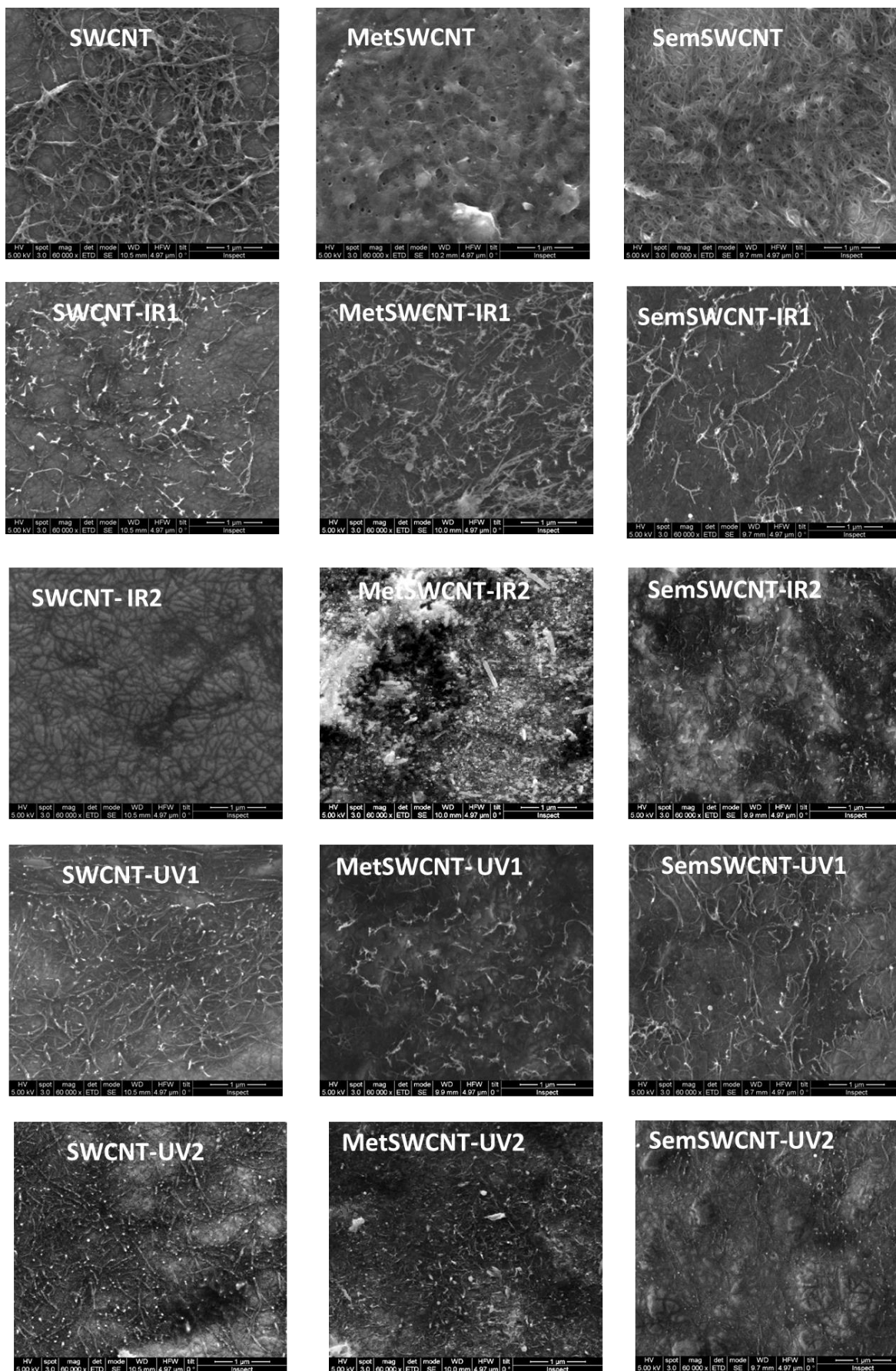


Figura 6.9. Imágenes SEM de las películas de SWCNT y los surcos obtenidos con láser (escala 1 µm)

En la Figura 6.9., se observa que en todas las películas existen redes de SWCNT interconectadas. El tratamiento láser lleva a un cambio en la superficie. En la Figura 6.9. se puede observar como antes de ser tratados por láser la red era mucho más densa. Este dato coincide con el descenso de la rugosidad una vez la película de SWCNT es tratada por láser (ver Figura 6.8.).

En las imágenes SEM se observa que los haces de SWCNT son más pequeños en los surcos tratados por láser que en las respectivas película de SWCNT de partida. Se han destruido superficialmente SWCNT y con ello, en los surcos, quedan formadas películas de SWCNT transparentes y homogéneas. Las muestras tratadas con las fluencias más altas tienen menos cantidad de SWCNT y probablemente con más defectos en la red sp^2 , lo que conlleva una disminución en la conductividad eléctrica. Esto se puede apreciar en las imágenes de SEM, en las zonas menos oscuras que se cargan de electrones al disminuir la conductividad

Estudiamos el cambio en la R_s de estas películas en función de la transmitancia (T) a $\lambda=550$ nm.

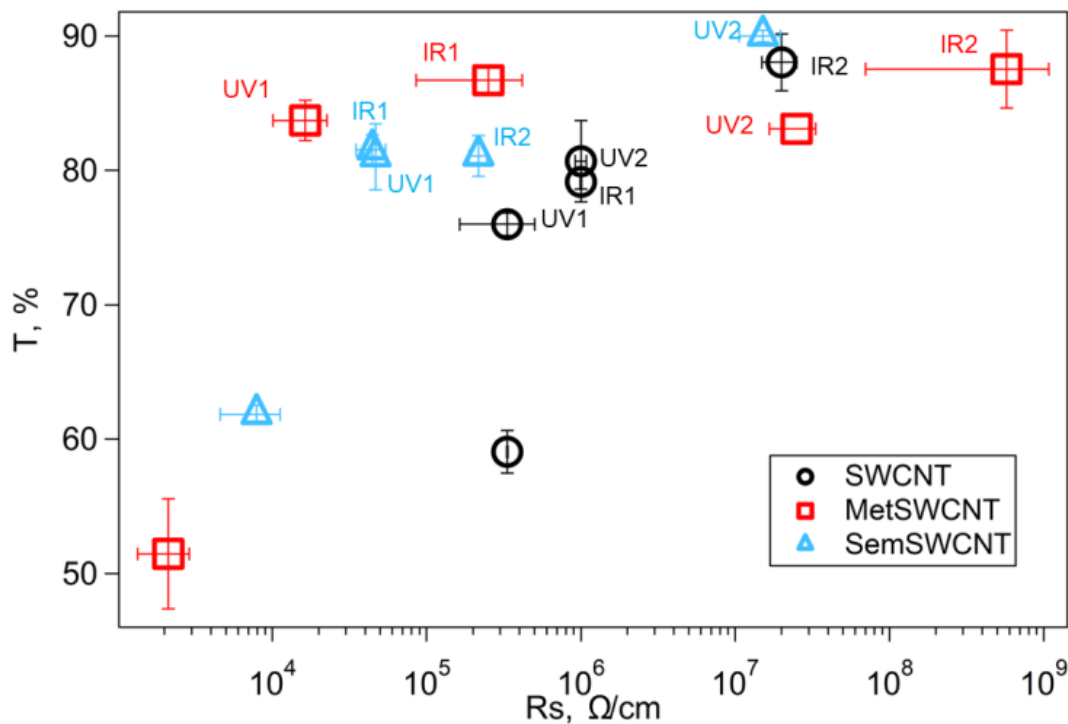


Figura 6.10. Transmitancia de las películas SWCNT (círculos negros), MetSWCNT (cuadrados rojos) y SemSWCNT (triángulos azules) en función de la resistividad superficial.

En las zonas de más alta T la película de SWCNT sigue siendo conductora aunque los valores de R_s son bastante altos. El incremento de la resistencia es debido a la destrucción oxidativa

de SWCNT por la ablación láser y al aumento de los defectos en la red sp^2 de los SWCNT que quedan en la película.⁴⁷

Se observa que la muestra MetSWCNT presenta valores más altos de R_s en los surcos tratados con láser IR. Sin embargo, la muestra SemSWCNT es al contrario: los surcos IR en SemSWCNT son menos resistivos que los UV. Cuando se irradia la muestra MetSWCNT con el láser IR los SWCNT presentes en esos surcos muestran cambios mayores que los que quedan en los surcos obtenidos con láser UV. Por el contrario, para la película SemSWCNT los surcos SWCNT tratados con láser UV pierden más conductividad, están más afectados. Este resultado muestra la destrucción preferencial por ablación láser de SWCNT: se destruyen SWCNT de la película MetSWCNT con láser IR y se usa el láser UV para obtener destrucción preferencial de la película SemSWCNT.

La irradiación de luz de alta potencia, como es el láser, en una película de SWCNT produce una destrucción selectiva en función de la longitud de onda láser utilizada. En la bibliografía se encuentran trabajos que demuestran que la oxidación selectiva de un tipo de SWCNT es causada por la resonancia de los SWCNT con el láser incidente de una determinada longitud de onda, y los SWCNT no resonantes a esa longitud de onda no podrán ser oxidados ni siquiera con una potencia del láser más alta ni con un tiempo de exposición más largo.⁴⁸⁻⁴⁹ De esta forma, se puede aplicar una estrategia basada en la ablación láser para la eliminación selectiva de SWCNT metálicos o semiconductores.⁵⁰ Huang y col. indicaron que la irradiación con láser provoca la oxidación de las paredes en lugar de sólo la oxidación de los extremos.¹⁹ Por otro lado, Yudasaka y col. demostraron la oxidación preferencial de los SWCNT semiconductores cuando se irradiaron con láseres de longitud de onda de 488 y 514 nm en presencia de H_2O_2 .⁵¹ Zhang y col. afirmaron que los SWCNT de diámetro pequeño se destruyeron más fácilmente que los de diámetro grande, especialmente cuando se irradiaban con láseres de longitud de onda de 400–500 nm.⁵² E incluso, en la bibliografía se pueden encontrar estudios de conversión de SWCNT metálicos a semiconductores inducida a través de irradiación con lámpara UV como resultado de procesos fotoquímicos.⁵³

Se estudian las modificaciones ocasionadas en la estructura electrónica de los SWCNT mediante espectroscopía Raman. Dado que todas las intensidades de las señales Raman disminuyeron gradualmente con la irradiación láser, los espectros Raman son normalizados frente a la banda G localizada a 1590 cm^{-1} (Figura 6.11.).

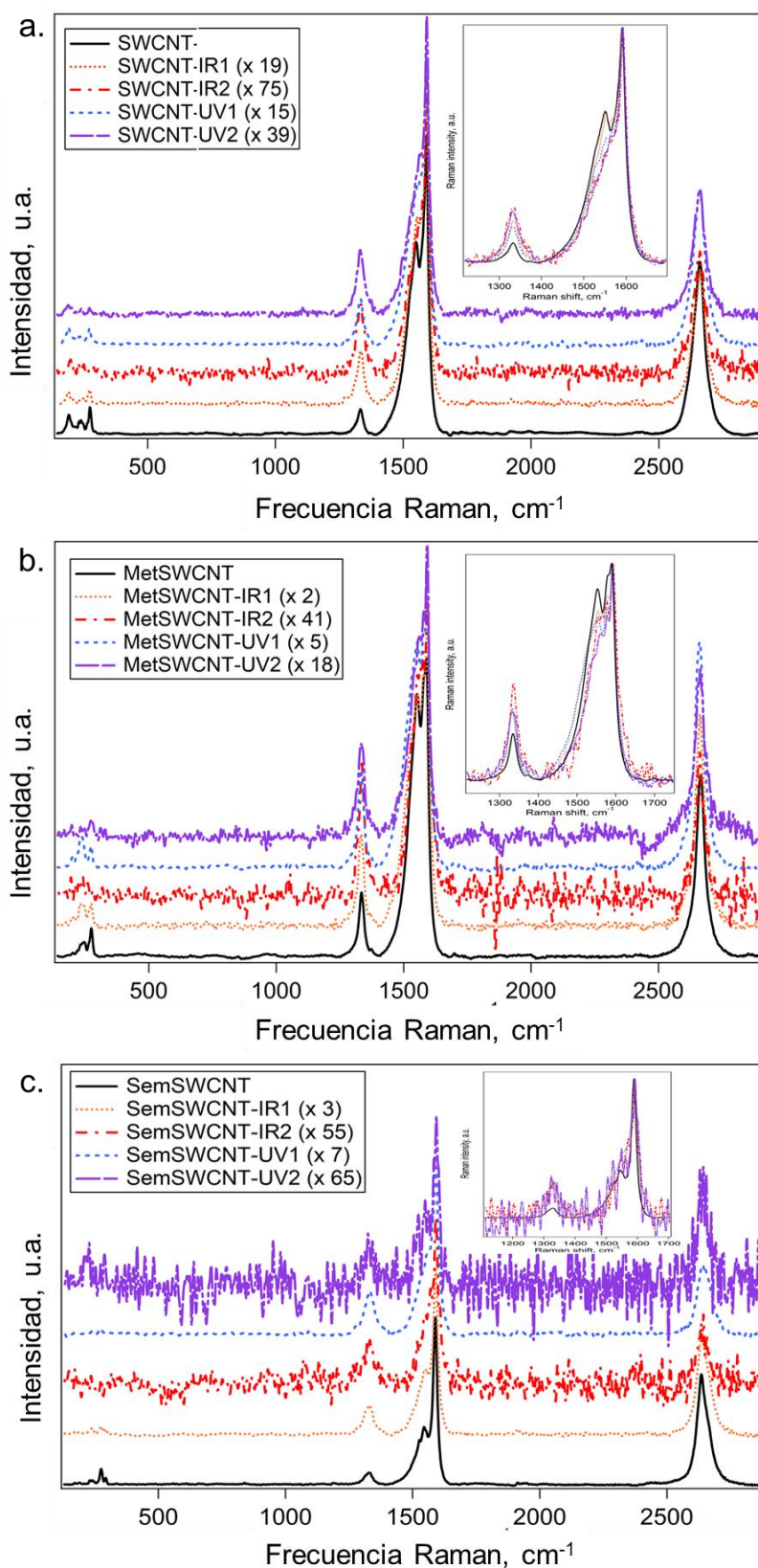


Figura 6.11. Espectros Raman de las películas a. SWCNT, b. MetSWCNT y c. SemSWCNT. En el recuadro se muestra la banda D y G ampliadas. Los espectros han sido normalizados frente a la banda G.

La intensidad de todas las señales Raman decrece al irradiar las películas de SWCNT con el láser. La ablación láser produce un abrupto descenso de la intensidad en la zona RBM. En la banda G es menos acusado, en concordancia con lo estudiado en la bibliografía.⁵⁴

En trabajos previos se estudió la variación de la frecuencia Raman en la zona RBM con el procesado láser y se observó que los SWCNT oxidados por láser pueden mostrar un incremento pequeño en la frecuencia Raman del RBM, que no es el caso en este estudio.⁵⁵⁻⁵⁶

En este trabajo, se centra el estudio Raman en las bandas G y D (Tabla 6.4.) ya que las bandas RBM no son suficientemente intensas. La posición de la banda G muestra pequeños desplazamientos. Estos cambios podrían estar relacionados con algún tipo de deformación por tensión, relajación del modo G o mayor velocidad de calentamiento debido a la presencia de carbono amorfo en las proximidades de los SWCNT.⁵⁷ En los recuadros dentro de la Figura 6.11. se muestra el cambio de los espectros de Raman alrededor de la región del modo tangencial (banda G y banda D) para SWCNT después de la irradiación con láser. La banda D (alrededor de 1350 cm^{-1}) puede indicar carbono amorfo cerca del SWCNT proveniente del proceso de ablación o defectos en las paredes del tubo.³ Por lo tanto, a menudo se asume que la relación de intensidad entre los picos D y G sirve como evaluación de los defectos que contienen las muestras de SWCNT.^{3, 58}

Tabla 6.4. Resumen de los datos extraídos en los espectros Raman: frecuencia de la banda G y relación entre la intensidad de la banda D y la banda G para las muestras de películas de SWCNT, MetSWCNT y SemSWCNT tratadas por láser 1,17 y 3,54 eV con dos fluencias distintas cada una.

	Frecuencia banda G, cm^{-1}	I_D/I_G
SWCNT	1591	0,08
SWCNT-IR1	1591	0,18
SWCNT-IR2	1593	0,23
SWCNT-UV1	1592	0,15
SWCNT-UV2	1592	0,22
MetSWCNT	1591	0,21
MetSWCNT-IR1	1594	0,31
MetSWCNT-IR2	1595	0,45
MetSWCNT-UV1	1594	0,33
MetSWCNT-UV2	1594	0,31
SemSWCNT	1591	0,07
SemSWCNT-IR1	1592	0,18
SemSWCNT-IR2	1592	0,26
SemSWCNT-UV1	1593	0,26
SemSWCNT-UV2	1594	0,30

Los cambios en la frecuencia de la banda G están relacionados con cambios en el nivel de dopado.⁵⁹ El cambio más representativo de la frecuencia Raman de la banda G se encuentra en el surco MetSWCNT-IR2 tratada por láser IR 1,17 eV fluencia 3041 mJ·cm⁻². En este sentido, la irradiación con láser puede no solo ser útil para destruir específicamente un tipo de SWCNT, sino que también puede ser eficaz para modular la estructura electrónica de la película de SWCNT induciendo cambios en los niveles electrónicos (dopado). Este hallazgo amplía el alcance del procesado láser no solo a la destrucción selectiva de SWCNT de diámetro específico inducida por resonancia láser de los SWCNT, sino que también permite la modulación de las propiedades electrónicas de forma controlada.

En la Tabla 6.4. también están recogidos los valores correspondientes al aumento de la intensidad de la banda D respecto a la banda G y al cambio en la frecuencia de la banda G. El aumento en defectos es estudiado en profundidad en la Figura 6.12.

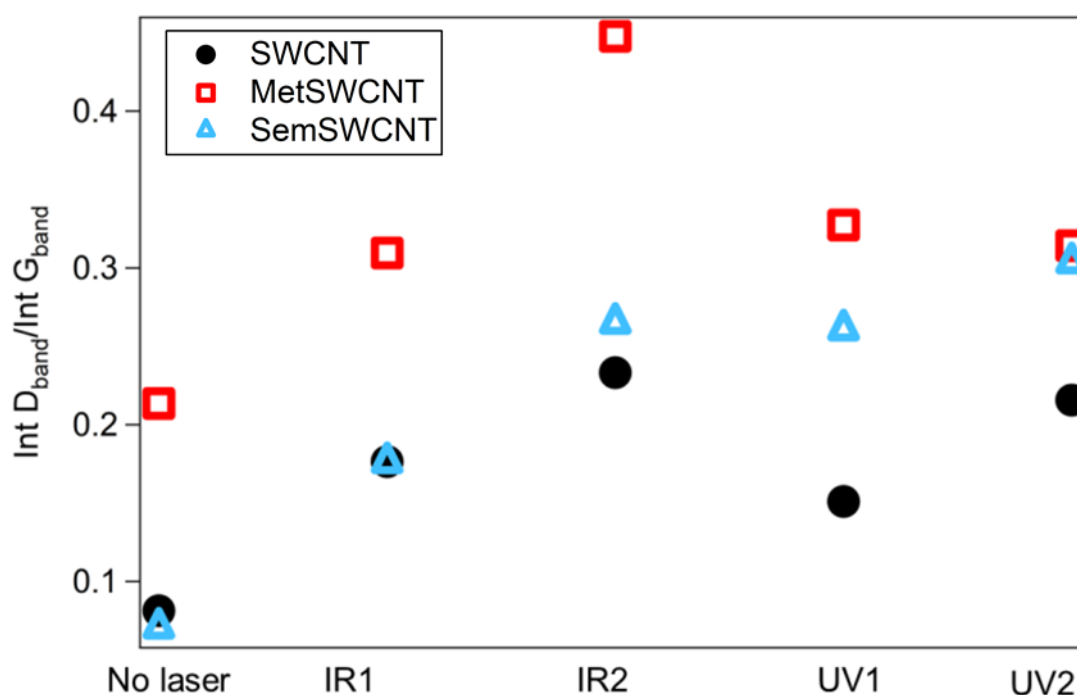


Figura 6.12. Intensidad de la banda D frente a la banda G para las películas de SWCNT (círculos negros), MetSWCNT (cuadrados rojos) y SemSWCNT (triángulos azules) tratadas por láser 1,17 y 3,49 eV con dos fluencias distintas cada una.

En general, en la Figura 6.12. se observa que la película de SWCNT sin separar presenta menos intensidad de la banda D que después de ser procesada con los láseres 1,17 y 3,49 eV. Se observa que en las películas de SWCNT, particularmente para la película MetSWCNT, enriquecida en SWCNT metálicos, éstos han reaccionado selectivamente, siendo más

sensibles con el láser IR 1,17 eV que sus homólogos semiconductores, por lo que se comprueba de nuevo que puede inducirse una oxidación preferencial de un tipo determinado de SWCNT. Por el contrario, la película enriquecida en SWCNT semiconductores se ha visto más afectada por el tratamiento con láser UV 3,49 eV. Si prestamos atención a la muestra sin separar vemos como en general se ha visto menos afectada por los tratamientos láser.

6.5. Conclusiones

El procesado por láser de las películas de SWCNT permite la obtención de películas transparentes y conductoras con cambios en los niveles electrónicos de los SWCNT. El procesado láser pulsado es efectivo para la eliminación selectiva de SWCNT, metálicos o semiconductores. La ablación láser sobre las películas de SWCNT para la eliminación selectiva de los SWCNT tiene un gran interés tecnológico.

6.6. Referencias

1. He, L.; Tjong, S. C., Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2016**, *109*, 1-101.
2. Yu, L.; Shearer, C.; Shapter, J., Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (22), 13413-13453.
3. Thomsen, C.; Reich, S., Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In *Light Scattering in Solid IX*, Cardona, M.; Merlin, R., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 115-234.
4. Liu, Y.; Jung, E.; Wang, Y.; Zheng, Y.; Park, E. J.; Cho, S. M.; Loh, K. P., "Quasi-freestanding" Graphene-on-Single Walled Carbon Nanotube Electrode for Applications in Organic Light-emitting Diode. *Small* **2014**, *10* (5), 944-949.
5. Wang, X.; Li, T.; Adams, J.; Yang, J., Transparent, stretchable, carbon-nanotube-inlaid conductors enabled by standard replication technology for capacitive pressure, strain and touch sensors. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (11), 3580-3586.
6. Park, H. G.; Lee, M. J.; Kim, K.; Seo, D. S., Transparent Conductive Single Wall Carbon Nanotube Network Films for Liquid Crystal Displays. *Ecs Solid State Letters* **2012**, *1* (6), R31-R33.
7. Kim, Y. H.; Müller-Meskamp, L.; Zakhidov, A. A.; Sachse, C.; Meiss, J.; Bikova, J.; Cook, A.; Zakhidov, A. A.; Leo, K., Semi-transparent small molecule organic solar cells with

laminated free-standing carbon nanotube top electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, 96, 244-250.

8. Geng, H.-Z.; Kim, K. K.; So, K. P.; Lee, Y. S.; Chang, Y.; Lee, Y. H., Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (25), 7758-7759.
9. Santidrián, A.; Sanahuja, O.; Villacampa, B.; Diez, J. L.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Muñoz, E.; Ansón-Casaos, A., Chemical Postdeposition Treatments To Improve the Adhesion of Carbon Nanotube Films on Plastic Substrates. *ACS Omega* **2019**, 4 (2), 2804-2811.
10. Dan, B.; Irvin, G. C.; Pasquali, M., Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films. *ACS Nano* **2009**, 3 (4), 835-843.
11. Gao, J.; Wang, W.-Y.; Chen, L.-T.; Cui, L.-J.; Hu, X.-Y.; Geng, H.-Z., Optimizing processes of dispersant concentration and post-treatments for fabricating single-walled carbon nanotube transparent conducting films. *Applied Surface Science* **2013**, 277, 128-133.
12. Paul, S.; Kim, D.-W., Preparation and characterization of highly conductive transparent films with single-walled carbon nanotubes for flexible display applications. *Carbon* **2009**, 47 (10), 2436-2441.
13. Li, Z.; Kandel, H. R.; Dervishi, E.; Saini, V.; Xu, Y.; Biris, A. R.; Lupu, D.; Salamo, G. J.; Biris, A. S., Comparative Study on Different Carbon Nanotube Materials in Terms of Transparent Conductive Coatings. *Langmuir* **2008**, 24 (6), 2655-2662.
14. Sugioka, K.; Cheng, Y., Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing. *Light: Science & Applications* **2014**, 3, e149.
15. Fernandez-Pradas, J. M.; Sopena, P.; Gonzalez-Torres, S.; Arrese, J.; Cirera, A.; Serra, P., Laser-induced forward transfer for printed electronics applications. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **2018**, 124 (2), 8.
16. Palla-Papavlu, A.; Filipescu, M.; Vizireanu, S.; Vogt, L.; Antohe, S.; Dinescu, M.; Wokaun, A.; Lippert, T., Laser-induced forward transfer of hybrid carbon nanostructures. *Applied Surface Science* **2016**, 374, 312-317.
17. Palla-Papavlu, A.; Dinescu, M.; Wokaun, A.; Lippert, T., Laser-induced forward transfer of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A* **2014**, 117 (1), 371-376.
18. Seeger, T.; Fuente, G. d. I.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Callejas, M. A.; Martínez, M. T., Evolution of multiwalled carbon-nanotube/SiO₂ composites via laser treatment. *Nanotechnology* **2003**, 14 (2), 184.

19. Huang, H.; Maruyama, R.; Noda, K.; Kajiura, H.; Kadono, K., Preferential Destruction of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (14), 7316-7320.
20. Roch, A.; Roch, T.; Talens, E. R.; Kaiser, B.; Lasagni, A.; Beyer, E.; Jost, O.; Cuniberti, G.; Leson, A., Selective laser treatment and laser patterning of metallic and semiconducting nanotubes in single walled carbon nanotube films. *Diamond and Related Materials* **2014**, *45*, 70-75.
21. Mases, M.; Noël, M.; Dossot, M.; McRae, E.; Soldatov, A. V., Laser-induced damage and destruction of HiPCO nanotubes in different gas environments. *physica status solidi (b)* **2011**, *248* (11), 2540-2543.
22. Fabbro, C.; Da Ros, T., Local “repristinization” of oxidized single-walled carbon nanotubes by laser treatment. *Carbon* **2014**, *76*, 96-104.
23. Souza, N.; Zeiger, M.; Presser, V.; Mücklich, F., In situ tracking of defect healing and purification of single-wall carbon nanotubes with laser radiation by time-resolved Raman spectroscopy. *RSC Advances* **2015**, *5* (76), 62149-62159.
24. Du, F.; Felts, J. R.; Xie, X.; Song, J.; Li, Y.; Rosenberger, M. R.; Islam, A. E.; Jin, S. H.; Dunham, S. N.; Zhang, C.; Wilson, W. L.; Huang, Y.; King, W. P.; Rogers, J. A., Laser-Induced Nanoscale Thermocapillary Flow for Purification of Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, *8* (12), 12641-12649.
25. Chiashi, S.; Hanashima, T.; Mitobe, R.; Nagatsu, K.; Yamamoto, T.; Homma, Y., Water Encapsulation Control in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5* (3), 408-412.
26. Ha, J.; Jung, H. Y.; Hao, J.; Li, B.; Raeliarijaona, A.; Alarcón, J.; Terrones, H.; Ajayan, P. M.; Jung, Y. J.; Kim, J.; Kim, D., Ultrafast structural evolution and formation of linear carbon chains in single-walled carbon nanotube networks by femtosecond laser irradiation. *Nanoscale* **2017**, *9* (43), 16627-16631.
27. Souza, N.; Roble, M.; Diaz-Droguett, D. E.; Mücklich, F., Scaling up single-wall carbon nanotube laser annealing: effect on electrical resistance and hydrogen adsorption. *RSC Advances* **2017**, *7* (9), 5084-5092.
28. Song, J. Z.; Li, Y. H.; Du, F.; Xie, X.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A., Thermal analysis for laser selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117* (16), 5.

29. Mialichi, J. R.; Brasil, M. J. S. P.; Iikawa, F.; Veríssimo, C.; Moshkalev, S. A., Laser irradiation of carbon nanotube films: Effects and heat dissipation probed by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (2), 024904.
30. Chien, Y.-S.; Lee, I.-C.; Yang, P.-Y.; Wang, C.-L.; Tsai, W.-L.; Wang, K.-Y.; Chou, C.-H.; Cheng, H.-C., The mechanism of the surface morphology transformation for the carbon nanotube thin film irradiated via excimer laser. *Applied Physics Letters* **2013**, *102* (18), 183111.
31. Ni, Z. H.; Wang, H. M.; Luo, Z. Q.; Wang, Y. Y.; Yu, T.; Wu, Y. H.; Shen, Z. X., The effect of vacuum annealing on graphene. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41* (5), 479-483.
32. Hoffman, J.; Chrzanowska, J.; Kucharski, S.; Moscicki, T.; Mihailescu, I. N.; Ristoscu, C.; Szymanski, Z., The effect of laser wavelength on the ablation rate of carbon. *Applied Physics A* **2014**, *117* (1), 395-400.
33. Solati, E.; Mashayekh, M.; Dorrnian, D., Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation. *Applied Physics A* **2013**, *112* (3), 689-694.
34. Gaumet, J. J.; Wakisaka, A.; Shimizu, Y.; Tamori, Y., Energetics for carbon clusters produced directly by laser vaporization of graphite: dependence on laser power and wavelength. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89* (11), 1667-1670.
35. Jelani, M.; Bashir, S.; Rehman, M. K.-u.; Ahamad, R.; Faizan-ul-Haq; Yousaf, D.; Akram, M.; Afzal, N.; Chaudhry, M. U.; Mahmood, K.; Hayat, A.; Ahmad, S., Effect of laser fluence on surface, structural and mechanical properties of Zr after irradiation in the ambient environment of oxygen. *The European Physical Journal D* **2013**, *67* (8), 159.
36. Roy, S. S.; Papakonstantinou, P.; McCann, R.; McLaughlin, J.; Klini, A.; Papadogiannis, N., Bonding configurations in amorphous carbon and nitrogenated carbon films synthesised by femtosecond laser deposition. *Applied Physics A* **2004**, *79* (4), 1009-1014.
37. Dave, F. F.; Hae Woon, C.; Burr, Z.; Jeremy, K. S.; Jeffery, J. C.; Susan, V. O.; Lee, L. J., Femtosecond laser micromachining of dielectric materials for biomedical applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2008**, *18* (3), 035020.
38. Ansón-Casaos, A.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T., Separation of single-walled carbon nanotubes from graphite by centrifugation in a surfactant or in polymer solutions. *Carbon* **2010**, *48* (10), 2917-2924.

39. Santidrian, A.; Lozano, N.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Ansón-Casaos, A., Preparation of metallic and semiconducting SWCNT inks by a simple chromatographic method: A two-parameter study. In *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 2018; Vol. PartF2, pp 229-238.
40. Saito, R.; Sato, K.; Araujo, P. T.; Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Exciton energy calculations for single wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2009**, *246* (11-12), 2581-2585.
41. Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Niyogi, S.; Rickard, S. M.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Haddon, R. C., Purity Evaluation of As-Prepared Single-Walled Carbon Nanotube Soot by Use of Solution-Phase Near-IR Spectroscopy. *Nano Letters* **2003**, *3* (3), 309-314.
42. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y., Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, *103* (1-3), 2555-2558.
43. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y., Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, *103* (1), 2555-2558.
44. Nugraha, A. R. T.; Saito, R.; Sato, K.; Araujo, P. T.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S., Dielectric constant model for environmental effects on the exciton energies of single wall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2010**, *97* (9), 091905.
45. Sato, K.; Saito, R.; Nugraha, A. R. T.; Maruyama, S., Excitonic effects on radial breathing mode intensity of single wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2010**, *497* (1-3), 94-98.
46. Jorio, A.; Araujo, P. T.; Doorn, S. K.; Maruyama, S.; Chacham, H.; Pimenta, M. A., The Kataura plot over broad energy and diameter ranges. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2006**, *243* (13), 3117-3121.
47. Mazov, I.; Kuznetsov, V. L.; Simonova, I. A.; Stadnichenko, A. I.; Ishchenko, A. V.; Romanenko, A. I.; Tkachev, E. N.; Anikeeva, O. B., Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (17), 6272-6280.
48. Maehashi, K.; Ohno, Y.; Inoue, K.; Matsumoto, K., Chirality selection of single-walled carbon nanotubes by laser resonance chirality selection method. *Applied Physics Letters* **2004**, *85* (6), 858-860.

49. Zandian, B.; Kumar, R.; Theiss, J.; Bushmaker, A.; Cronin, S. B., Selective destruction of individual single walled carbon nanotubes by laser irradiation. *Carbon* **2009**, *47* (5), 1292-1296.
50. Mahjouri-Samani, M.; Zhou, Y. S.; Xiong, W.; Gao, Y.; Mitchell, M.; Lu, Y. F., Laser induced selective removal of metallic carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2009**, *20* (49), 495202.
51. Yudasaka, M.; Zhang, M.; Iijima, S., Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation. *Chemical Physics Letters* **2003**, *374* (1), 132-136.
52. Zhang, M.; Yudasaka, M.; Miyauchi, Y.; Maruyama, S.; Iijima, S., Changes in the Fluorescence Spectrum of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes Induced by Light-Assisted Oxidation with Hydroperoxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (18), 8935-8940.
53. Gomez, L. M.; Kumar, A.; Zhang, Y.; Ryu, K.; Badmaev, A.; Zhou, C., Scalable Light-Induced Metal to Semiconductor Conversion of Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2009**, *9* (10), 3592-3598.
54. Husanu, M.; Baibarac, M.; Baltog, I., Non-covalent functionalization of carbon nanotubes: Experimental evidence for isolated and bundled tubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *41* (1), 66-69.
55. Park, J. G.; Li, S.; Liang, R.; Zhang, C.; Wang, B., Structural changes and Raman analysis of single-walled carbon nanotube buckypaper after high current density induced burning. *Carbon* **2008**, *46* (9), 1175-1183.
56. Da Silva, A. M.; Junqueira, G. M. A.; Anconi, C. P. A.; Dos Santos, H. F., New Insights on Chemical Oxidation of Single-Wall Carbon Nanotubes: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (23), 10079-10084.
57. Judek, J.; Jastrzebski, C.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Stobinski, L.; Zdrojek, M., Laser induced temperature effects in multi-walled carbon nanotubes probed by Raman spectroscopy. *physica status solidi (a)* **2012**, *209* (2), 313-316.
58. Costa, S.; Borowiak-Palen, E.; Kruszyńska, M.; Bachmatiuk, A.; Kaleńczuk, R. J., Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Materials Science- Poland* **2008**, *26* (2), 433-441.
59. Nikolić, B.; Milošević, I.; Damnjanović, M., Raman Intensities of Totally Symmetrical Modes of Homogeneously Deformed Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (35), 20576-20584.

7. TRATAMIENTO QUÍMICO PARA MEJORAR LA ADHESIÓN DE PELÍCULAS DE SWCNT EN SUSTRATOS PLÁSTICOS

7.1. Resumen

Una buena adherencia de los SWCNT sobre sustratos plásticos flexibles es un requisito esencial de cara a su posible uso en dispositivos electrónicos. En este capítulo, se explica la preparación de películas de SWCNT semitransparentes mediante pintado por aerosol de tintas de SWCNT en dos sustratos plásticos diferentes: tereftalato de polietileno (PET) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). Las películas de SWCNT depositadas se trataron por inmersión en ácido nítrico (HNO_3) al 53 % y N-metil-2-pirrolidona (NMP), respectivamente. Se obtuvo evidencia directa de la adhesión de los SWCNT a los sustratos mediante una prueba de decapado realizada con cinta adhesiva. Además, estos tratamientos provocaron un aumento en la transparencia y la conductividad eléctrica de las películas de SWCNT. Las imágenes de microscopía electrónica sugieren que los SWCNT se hundieron en los sustratos plásticos formando una capa delgada de material compuesto sustrato-SWCNT. Por espectroscopía Raman se detectó un cierto nivel de dopado en los SWCNT después de los tratamientos químicos, lo que afectó particularmente a los SWCNT metálicos en el caso del tratamiento con HNO_3 . La adhesión y la dureza de las películas de SWCNT se estudiaron mediante una prueba de rayado realizada con un equipo AFM. En este capítulo se muestra la eficacia de los tratamientos químicos postdepósito para mejorar la adhesión de SWCNT y la robustez de las películas de SWCNT en sustratos flexibles de diferentes composiciones químicas.

7.2. Introducción

En el capítulo anterior se ha mostrado la utilidad del procesado láser para obtener películas de SWCNT delgadas y transparentes y así, ser una alternativa al ITO.⁵⁻⁷ En este capítulo se estudia un procesado para mejorar la adherencia de los SWCNT en sustratos flexibles, propiedad, la flexibilidad, que es difícil de obtener con ITO.

Una buena adhesión de los SWCNT a sustratos flexibles es un requisito esencial para las aplicaciones de SWCNT en electrónica plástica. La falta de estabilidad química y mecánica en las películas limita sus aplicaciones, mientras que la robustez de la película prolonga la vida útil del dispositivo. Con anterioridad se han utilizado varios tratamientos físicos para aumentar la adhesión de las películas de SWCNT, como el uso de aglutinantes acrílicos,¹¹ el depósito de una capa intermedia,¹² el proceso de transferencia con prensado en caliente¹³ y la irradiación con microondas¹⁴, entre otros. Azoubel y Magdassi mejoraron la adhesión de los

SWCNT depositados en PET mediante la inmersión en varios ácidos, incluido el ácido nítrico.¹⁵ Además, también se ha demostrado que tratamientos similares con ácidos oxidantes aumentan la conductividad eléctrica de las películas de SWCNT.¹⁶⁻¹⁸ El aumento de la conductividad eléctrica puede atribuirse tanto a un dopado de tipo *p*- como a una disminución en la resistencia de contacto entre los SWCNT individuales.^{19,20}

En este trabajo, se explora más a fondo el uso de los métodos de inmersión para mejorar la adhesión de películas de SWCNT en sustratos de polímeros flexibles, concretamente PVDF y PET. Aquí se muestra que el tratamiento con ácido nítrico es válido sobre los plásticos que son sensibles a la oxidación como el PET, pero no para el PVDF. El PVDF es un sustrato muy utilizado industrialmente, ya que proporciona notables propiedades electromecánicas y dieléctricas, y una alta estabilidad química para aplicaciones electrónicas y biológicas.²¹⁻²³ Sin embargo, los tratamientos con ácido nítrico no funcionan para este sustrato relativamente inerte, el PVDF, que es resistente a la mayoría de los solventes inorgánicos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ácidos orgánicos, alcoholes y disolventes halogenados. Sólo algunos disolventes apróticos dipolares, como la dimetilformamida (DMF) o la NMP, disuelven el PVDF.²⁴

En este capítulo se demuestra que el método de inmersión puede ser usado para proporcionar una adhesión robusta de los SWCNT en diferentes sustratos plásticos. Inicialmente, se utiliza una prueba de decapado, realizada con cinta adhesiva, como evidencia de mejora de la adhesión. De esta forma, se muestra además que el proceso de decapado puede considerarse una estrategia para eliminar el exceso de SWCNT de la película después del depósito y posterior tratamiento de inmersión. Los efectos del tratamiento de inmersión y el proceso de decapado se evalúan con técnicas de caracterización de la transparencia de la película, conductividad eléctrica, espesor, morfología y dureza, y se considera el posible dopado de los SWCNT de la película.

7.3. Sección experimental

7.3.1. Materiales

Se adquirieron SWCNT HiPco (diámetro 0,8-1,2 nm, longitud 1 μ m, masa residual de TGA <35%) de Nanointegris (Boisbriand, Canadá). Se compraron láminas de PET de 0,1 mm de espesor de Schwan Stabilo (7259-100). Los sustratos de PVDF de 0,1 mm de espesor se

adquirieron de Goodfellow (FV301300). Se emplearon SDS ($\geq 98,5\%$), ácido nítrico (70%, grado AR) y NMP (99.5%) proporcionados por Sigma-Aldrich.

7.3.2. Preparación de recubrimientos SWCNT sobre sustratos plásticos

El material de SWCNT de partida se dispersó en concentración de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ en soluciones acuosas de SDS al 0,5 % con sonda de ultrasonidos durante 1 h (Hielscher UP400S, amplitud del 60 % y 0,5 ciclos). Las muestras se enfriaron en un baño de agua con hielo durante el proceso de ultrasonidos. A continuación, la dispersión de SWCNT se purificó mediante ultracentrifugación a $200.000 \times g$ durante 1 h. De esta manera, se obtienen sobrenadantes enriquecidos en SWCNT individuales, y se eliminan los agregados voluminosos, el carbón amorfo y las impurezas de los catalizadores metálicos, antes de su depósito.²⁵

Posteriormente, las tintas de SWCNT purificadas se depositaron sobre sustratos de PET y PVDF utilizando una pistola de pulverización Sagola Premium 475 (Vitoria, España) en cantidad de aproximadamente $1 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los sustratos se mantuvieron a 50°C durante el recubrimiento por aerografía para ayudar a la evaporación del agua. Para eliminar el surfactante SDS, las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF se sumergieron en agua durante 4 h y se dejaron secar durante 24 h a temperatura ambiente.

7.3.3. Tratamiento químico sobre películas de SWCNT

El tratamiento para mejorar la adhesión se realizó por inmersión de las películas de SWCNT en la solución de tratamiento o el disolvente correspondiente a temperatura ambiente. Las condiciones de inmersión se optimizaron para mejorar la adhesión a la vez que se evitaba el deterioro del sustrato plástico. El tiempo de inmersión se varió entre 5 y 180 min. Se utilizaron disoluciones de HNO_3 en concentraciones entre 35-65 %. Inicialmente, se confirmó que el tratamiento de HNO_3 no producía ningún efecto sobre la adhesión de las películas de SWCNT-PVDF. Las propiedades de adhesión de las películas tratadas se evaluaron en primer lugar mediante la prueba simple de decapado con cinta adhesiva 810 Scotch Magic Tape.

Para las películas de SWCNT-PVDF se utilizaron mezclas de DMF y NMP. En la Figura 7.1. se observan las muestras de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF tratadas durante distintos tiempos de inmersión antes y después del decapado.

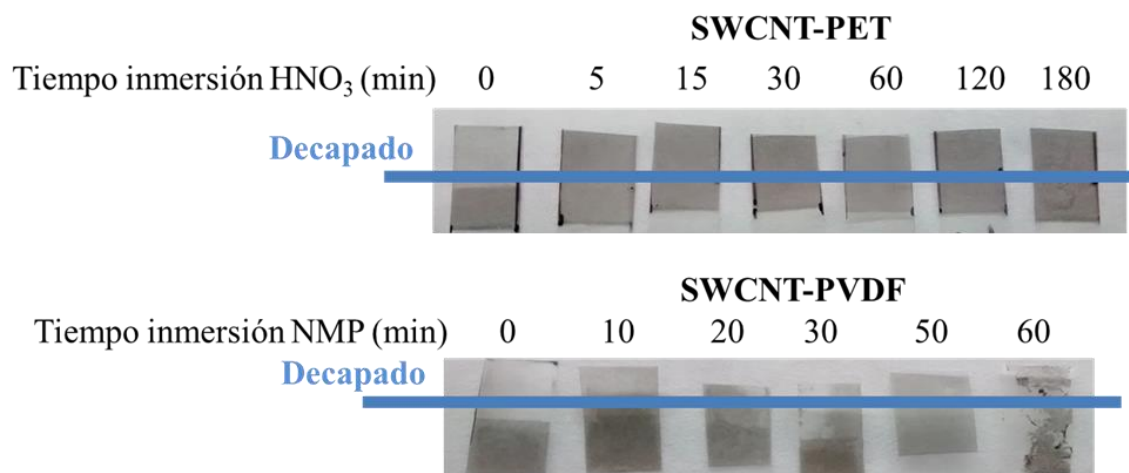


Figura 7.1. Imágenes de las películas de SWCNT sobre sustratos plásticos con tratamiento de inmersión a distintos tiempos antes y después de realizar el decapado con cinta adhesiva.

Según la inspección directa y la prueba de decapado con cinta adhesiva, se encontró que las condiciones óptimas eran: 52 % HNO₃ y 120 min para SWCNT-PET, y 100% NMP y 50 min para películas de SWCNT-PVDF. Cabe tener en cuenta que las concentraciones demasiado altas de HNO₃ o los largos tiempos de tratamiento pueden causar daños en el sustrato plástico.

7.3.4. Técnicas de caracterización

Medidas de transparencia, resistividad y espesor

La transparencia de las películas de SWCNT se evaluó midiendo la transmitancia (% T) a 550 nm en un espectrómetro Shimadzu UV-2401PC.

La resistividad superficial (R_s) se midió en una configuración de dos puntas utilizando un equipo Keithley 4200 provisto de agujas de tungsteno (Figura 7.2.). Se pintaron dos electrodos de plata sobre los lados más largos de cada película. Los valores de R_s se calcularon teniendo en cuenta la geometría de la película, dada por la distancia entre los electrodos y su longitud.

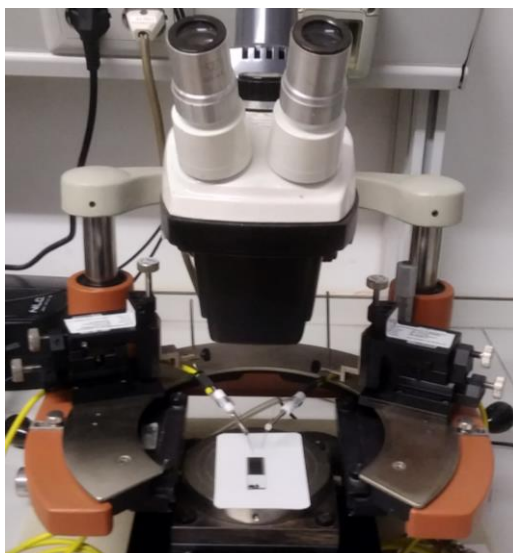


Figura 7.2. Disposición de las dos puntas de tungsteno para la medida de R_s .

El espesor (t_e) de la película se calibró con un modelo Dektak XT de Bruker Stylus Profiler.

Espectroscopía Raman, SEM y AFM

La homogeneidad de las películas y los cambios causados por el tratamiento de inmersión se evaluaron mediante espectroscopía Raman y técnicas de microscopía. Los espectros Raman se adquirieron en condiciones ambientales utilizando un espectrómetro Raman LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon) con energía de excitación láser 2,33 eV (532 nm). Se obtuvieron mapas Raman de 400 puntos de datos con pasos laterales de 1 μm , tanto en la dirección X como en Y, en áreas rectangulares.

La caracterización microscópica se realizó en un microscopio SEM modelo MERLIN (Carl Zeiss, Suiza), mientras que las medidas de AFM se llevaron a cabo con un equipo Multimode SPM de Veeco Instruments (Santa Barbara, Estados Unidos).

Pruebas de rayado

Las pruebas de rayado se realizaron en un sistema de AFM Veeco con una sonda MPP-13120-10 Bruker AFM con una punta de radio nominal 8 nm. Las pruebas de rayado se realizaron a $2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en las que el cantiléver aplicó cargas de 0,5 a 25 μN . Se hicieron barridos de áreas cuadradas de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ cada uno con una carga diferente (Figura 7.3.).

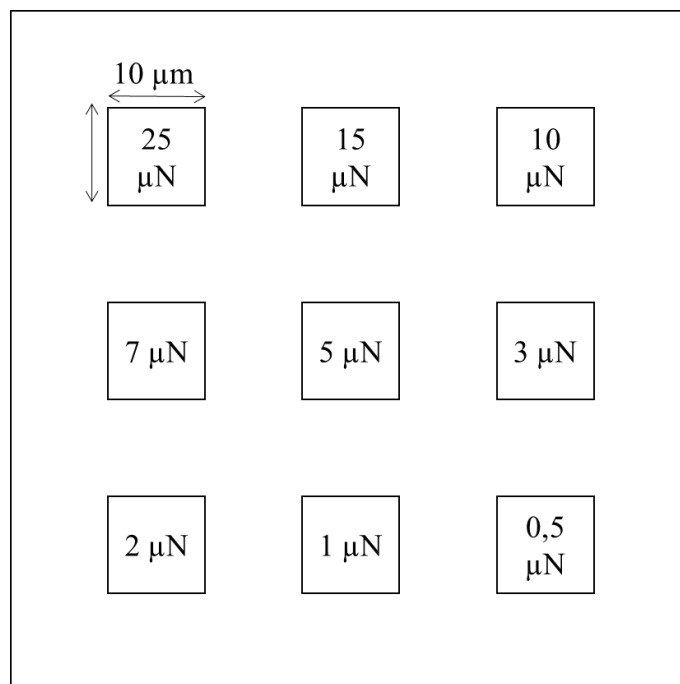


Figura 7.3. Esquema de las nueve regiones ensayadas con las pruebas de rayado con las cargas aplicadas con la sonda de AFM.

Las medidas de topografía AFM (área $70 \times 70 \mu\text{m}^2$) se utilizaron para examinar la superficie de las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF antes y después de los experimentos de rayado. La topografía antes de la prueba de rayado se usó como referencia y se restó a la topografía final. De esta manera, se consiguió eliminar la rugosidad inicial de la superficie y se aisló el efecto de rayado. Para analizar la profundidad de las zonas rayadas, se realizaron análisis estadísticos en cada una de las regiones cuadradas ensayadas. Se tomaron en cuenta los histogramas de la altura dentro y fuera de los cuadrados rayados.

7.4. Resultados y discusión

7.4.1. Transparencia, resistividad y espesor

Las películas de SWCNT sobre sustratos de PET y PVDF preparadas por aerografiado de las tintas de SWCNT, se trataron con 52 % HNO_3 y 120 min para SWCNT-PET, y con 100 % NMP y 50 min para SWCNT-PVDF. Los resultados de los experimentos de decapado se muestran en la Figura 7.4.

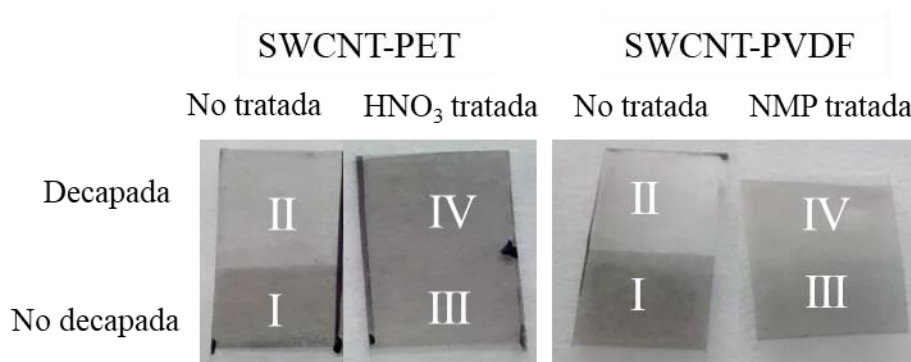


Figura 7.4. Efecto de los tratamientos con HNO_3 y NMP en las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF, respectivamente. Fotos de las películas: I- Película de partida. II – Película sin tratamiento y con decapado. III- Película con tratamiento de inmersión y sin decapado. IV – Película con tratamiento de inmersión y con decapado.

La T de las películas medida a longitud de onda $\lambda=550$ nm y la R_s de las películas de SWCNT se midió antes y después del tratamiento de inmersión y de la prueba de decapado (Figura 7.4.). Por lo general, los valores de T de las películas de partida de SWCNT estaban en el rango del 50-60 %, mejorando a casi hasta el 70 % después del tratamiento de inmersión y del proceso de decapado (Figura 7.5.). Se pueden observar algunas variaciones en el valor y la tendencia de los parámetros T y R_s para las películas de SWCNT en PET y PVDF, que podrían reflejar las diferentes propiedades de los sustratos. Una cuantificación de la adhesión se puede obtener a través del factor de adhesión (f) que incorpora datos de absorbancia (A) (Ecuación 7.1.):²⁶

$$f = 1 - \frac{A_0 - A_n}{A_0} \quad \text{Ecuación 7.1.}$$

donde f es el factor de adhesión, y A_0 y A_n son respectivamente la absorbancia de la película de SWCNT antes y después de los procesos considerados. Para valores de $A_n = A_0$, $f = 1$ y los SWCNT no se han desprendido en el proceso de decapado, demostraría una adhesión perfecta. Por el contrario, cuando $f = 0$, no quedarían SWCNT en la película, lo que demuestra que no hay adherencia. Los valores de f para la serie de muestras se enumeran en la Tabla 7.1.

De acuerdo con la Figura 7.5.a., no se observaron cambios importantes en la T de la película comparando antes ($f_I = 1$) y después de los tratamientos de inmersión ($f_{III} = 1,06$). Por el contrario, la T aumentó drásticamente cuando las películas no tratadas fueron decapadas ($f_{II,PET} = 0,20$ y $f_{II,PVDF} = 0,07$). Si los SWCNT son decapados del sustrato, la T aumenta revelando una mala adhesión. Por el contrario, si la película de SWCNT tiene una buena

adherencia al sustrato plástico, el recubrimiento de SWCNT permanece. De hecho, una vez que las películas se sometieron a los tratamientos de inmersión, los SWCNT se adherieron a los sustratos y resistieron después de la prueba de decapado ($f_{IV,PET} = 0,65$ y $f_{IV,PVDF} = 0,75$).

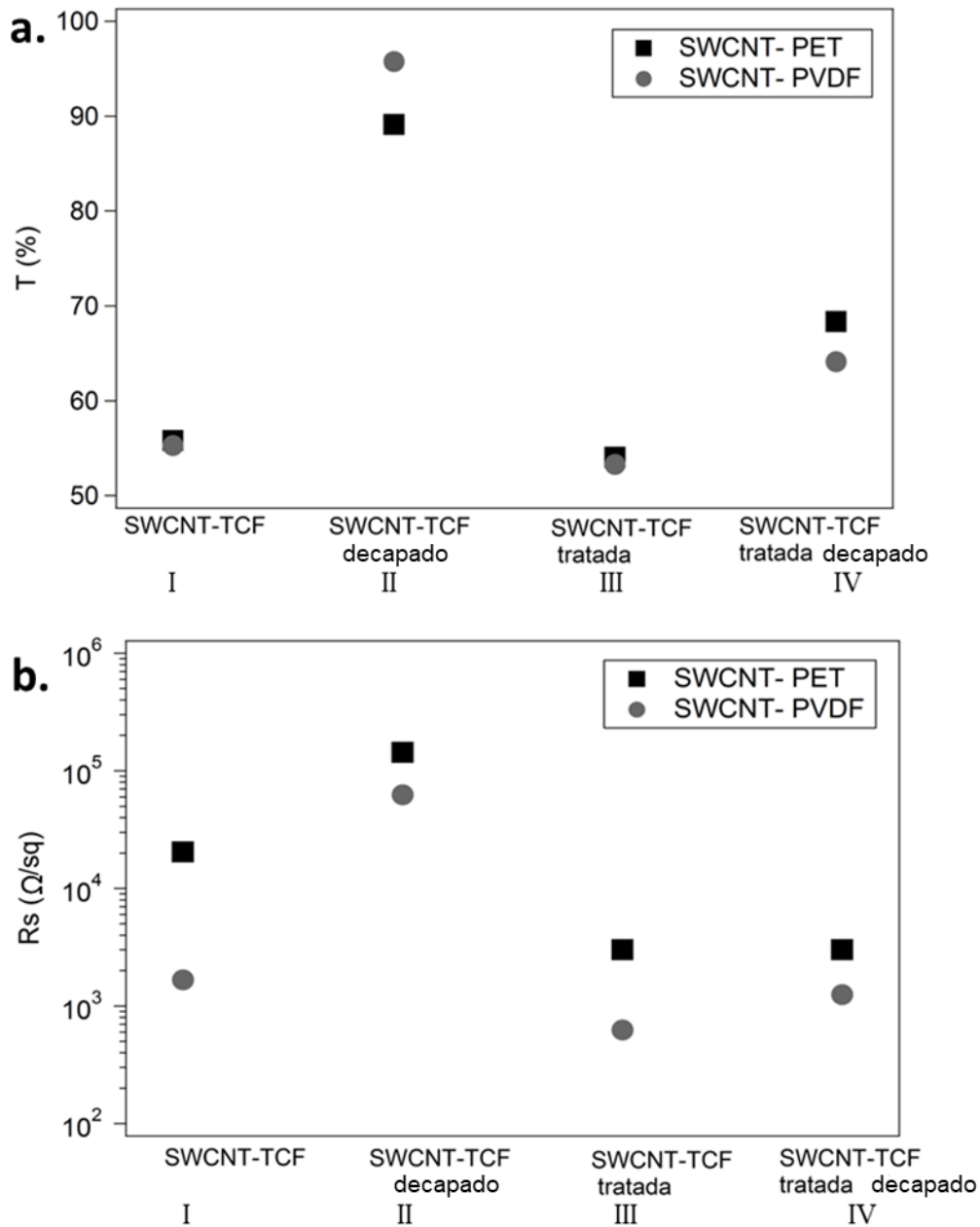


Figura 7.5. Efecto de los tratamientos con HNO_3 y NMP sobre la a. transmitancia a $\lambda = 550$ nm y b. la resistencia superficial de las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF: I- Película de partida. II – Película sin tratamiento y con decapado. III- Película con tratamiento de inmersión y sin decapado. IV – Película con tratamiento de inmersión y con decapado.

Como se observa en la Figura 7.5.b., junto con la mejora de la adhesión, la conductividad eléctrica aumentó (R_s disminuyó) después de los tratamientos de inmersión. Esta reducción de R_s se ha asociado a la eliminación del surfactante SDS y al dopado químico.¹⁶⁻²⁰ El estudio de

dopado en las películas de SWCNT debido a los tratamientos de inmersión se considerará más adelante en la discusión de los resultados de la espectroscopía Raman. Además, las mediciones de R_s muestran relación con la mejora de la adherencia debido al tratamiento de inmersión. Cuando se realizó la prueba de decapado en las películas no tratadas, los SWCNT se retiraron de los sustratos plásticos y, como consecuencia, los valores de R_s aumentaron significativamente. Sin embargo, cuando las películas fueron tratadas por inmersión, la conectividad de la red SWCNT permanece después de la prueba de decapado.

Tabla 7.1: Factores de adhesión (f), espesores (t) y conductividades (σ) de las películas de SWCNT calculadas a partir de datos de perfilometría, transparencia y resistividad.

Película	f	t_e , nm	σ , S·cm ⁻¹
SWCNT-PET – I	1	68	7
SWCNT -PET decapado – II	0,20	13	5
SWCNT-PET HNO ₃ tratada – III	1,06	72	46
SWCNT-PET HNO ₃ tratada decapado – IV	0,65	45	75
SWCNT-PVDF– I	1	69	87
SWCNT-PVDF decapado – II	0,07	5	31
SWCNT-PVDF NMP tratada – III	1,06	73	217
SWCNT-PVDF NMP tratada decapado – IV	0,75	52	154

Los cambios de A de las películas de SWCNT se pueden asociar al t . Las medidas de perfilometría se realizaron en una serie de películas de SWCNT no tratadas, con diferentes T (en particular, 7 muestras de entre 21,7 a 77,4 % de T) y así, se obtuvo una línea de calibración (t vs. A) para calcular t a partir de las mediciones de T (Tabla 7.1.). Una conclusión interesante que se puede extraer de la Tabla 7.1. es que los tratamientos de inmersión en sustratos de PET y PVDF conducen a resultados casi idénticos en términos de espesor de las películas de SWCNT.

En general, las medidas de t que se han ido haciendo en los estudios de las películas de SWCNT son, sobre todo, medidas indirectas y generalmente se calculan a través de diferentes supuestos. Itkis y col. calcularon el espesor de las películas de SWCNT preparadas por filtración a vacío.²⁷ Estos autores midieron los valores de t en el rango de 0,5-8,0 nm, que son

bastante más bajos que los datos mostrados en la Tabla 7.1. Los valores más cercanos a nuestros datos fueron reportados por Abdelhalim y col. por AFM en películas SWCNT preparadas mediante transferencia en el rango de 10-25 nm para 50-90% de transparencia.⁶ También, Li y col. mostraron valores de t de 40 nm por AFM para una película de SWCNT con una transparencia del 78% a 550 nm.²⁸

La conductividad del material (σ) se puede calcular midiendo el t_e de la película y la R_s , como (Ecuación 7.2.):

$$\sigma = 1/t_e \cdot R_s \quad \text{Ecuación 7.2.}$$

Los valores calculados de σ se incluyen en la Tabla 7.1. En este trabajo, se calcularon valores de σ que oscilan entre 46 y 220 S·cm⁻¹ para películas de SWCNT tratadas. Los valores están en buena concordancia con los deducidos por Itkis y col.,²⁷ que van desde 40 y 450 S·cm⁻¹ para 33 y 99 % de películas de SWCNT metálicos, respectivamente. Y también en un rango parecido, valores de σ de 48 y 83 S·cm⁻¹, fueron obtenidos Tsai y col. para películas de SWCNT con espesores de 230 y 110 nm, respectivamente.²⁹ Li y col. obtuvieron valores de σ algo superiores, alcanzando 550 y 2100 S·cm⁻¹ en películas de SWCNT lavados con agua y tratados con ácido nítrico,²⁸ y Abdelhalim y col., alcanzaron 600-1600 S·cm⁻¹ para SWCNT en un sustrato de PET y 1000-2600 S·cm⁻¹ en vidrio.⁶

Hasta ahora, los resultados obtenidos evidencian los efectos beneficiosos de los tratamientos de inmersión en la adhesión de SWCNT al sustrato, y también en la conductividad eléctrica de la película. Además, el proceso de decapado elimina el exceso de SWCNT en las películas tratadas por inmersión, mejorando la transparencia y manteniendo la conductividad eléctrica. Por lo tanto, el proceso de decapado puede considerarse como un método de optimización para la preparación de películas de SWCNT delgadas y homogéneas a partir de los recubrimientos iniciales.

7.4.2. Caracterización SEM

De aquí en adelante, los estudios presentados sobre el efecto de los tratamientos de inmersión y decapado se presentan solo para las muestras IV (Figura 7.4.) en sustratos de PET y PVDF, y se comparan con los recubrimientos iniciales (muestras I en la Figura 7.4.). Las muestras decapadas son las más adecuadas para el presente estudio, ya que los fenómenos de adhesión tienen lugar en la región más profunda del recubrimiento original, donde los SWCNT están en contacto cercano con la superficie del polímero durante el tratamiento de inmersión.

Las imágenes SEM (Figura 7.6.) se utilizaron para identificar cambios en la morfología de la superficie de las películas de SWCNT. En todos los casos, los SWCNT aparecen en forma de haces bastante grandes.³⁰ A pesar de usar la misma dispersión de SWCNT inicial, los sustratos de PET y PVDF dan lugar a películas de SWCNT sustancialmente diferentes ya que sus respectivas propiedades de superficie son diferentes.

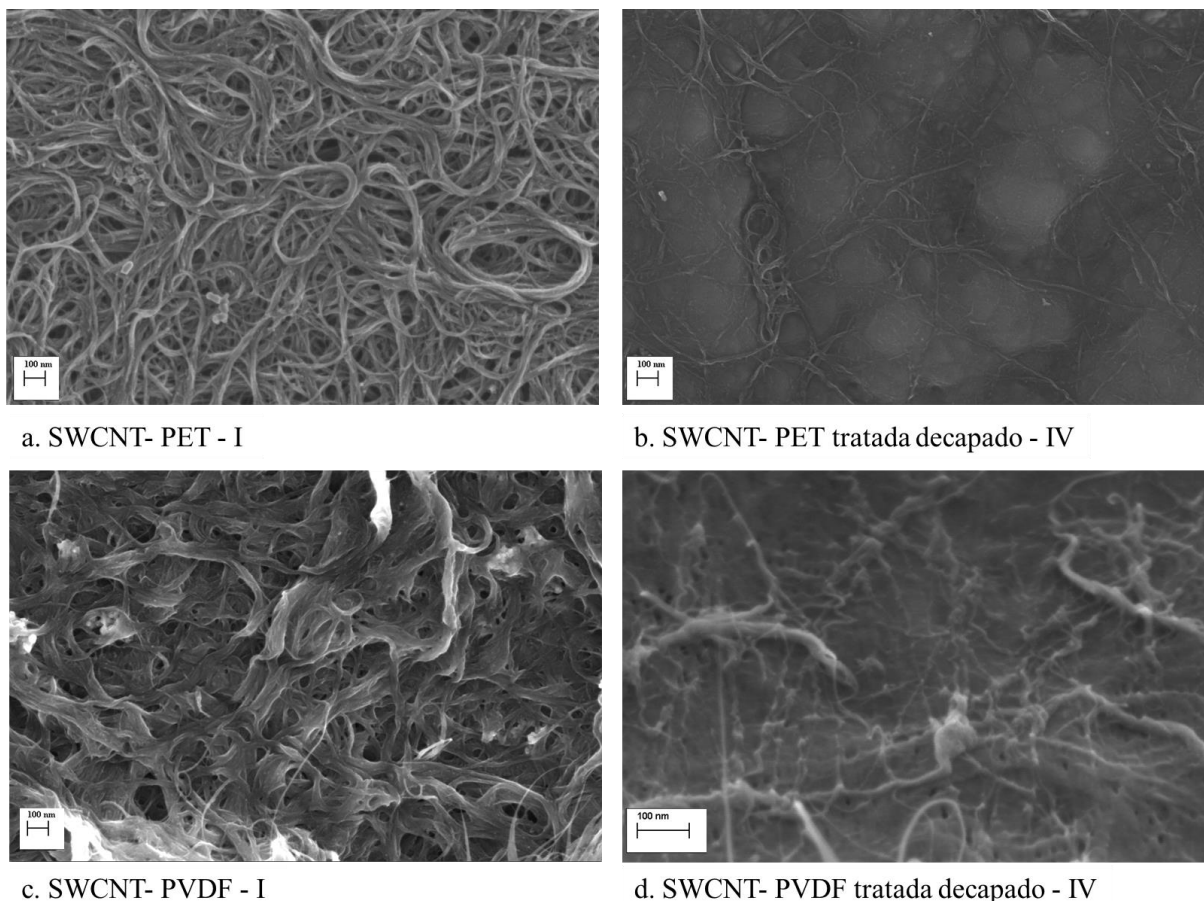


Figura 7.6. Imágenes SEM (barra de escala = 100 nm) de películas de SWCNT en PET (a., b.) y PVDF (c., d.) antes (a, c.) y después (b., d.) de los tratamientos de inmersión y decapado.

En las figuras 7.6.a. y 7.6.c., se observa una alta densidad de haces de SWCNT en las películas de partida SWCNT-PET y SWCNT-PVDF, respectivamente. Sin embargo, un cambio en la apariencia de la película ocurre después de los tratamientos (Figuras 7.6.b. y 7.6.d.). Los SWCNT que estaban demasiado lejos del sustrato (el exceso de SWCNT depositados) se eliminaron durante la prueba de decapado, por lo que solo quedaron los SWCNT bien adheridos. Estos SWCNT parece ser que están incrustados dentro de los sustratos de PET y PVDF, como se encontró en trabajos anteriores.^{15,31} Siguiendo esas referencias de estudios anteriores, se puede intuir que el HNO_3 y NMP podrían disolver parcialmente la superficie de PET y PVDF respectivamente, lo que lleva a la formación de un

material compuesto de SWCNT/polímero. Dado que se optimizó el tiempo de inmersión, los SWCNT se incrustan sin daño para el sustrato. Aquí se demuestra que el mecanismo de adhesión SWCNT es casi idéntico en los sustratos de PET y PVDF, aunque el tratamiento de inmersión se realizará en diferentes disolventes.

7.4.3. Espectroscopía Raman

Se utilizó la espectroscopía Raman para identificar posibles cambios en las propiedades físicas y químicas de los SWCNT que resultan de los procedimientos químicos mencionados anteriormente, más particularmente en las propiedades optoelectrónicas y en el dopado electrónico. Los espectros se adquirieron mediante el mapeo de más de 400 puntos para cada muestra, utilizando la energía de excitación láser de 2,33 eV. Los espectros promedio están representados en la Figura 7.7. El espectro Raman de SWCNT presenta varias características, entre las cuales las más intensas son los modos de respiración radial (RBM, recuadros Figura 7.7.), cuya señal Raman se encuentra entre 100 y 400 cm^{-1} , y los modos tangenciales (banda G) centrados en 1590 cm^{-1} . Además, para los SWCNT que contienen defectos estructurales, la banda D se observa alrededor de 1330 cm^{-1} . En la figura 7.7.a. los espectros Raman incluyen contribuciones del sustrato de PET a 1288 , 1415 , 1460 y 1615 cm^{-1} .

Usando la frecuencia RBM, se puede estimar el diámetro de los SWCNT (d_t).³² Las posiciones de las bandas RBM más intensas se encuentran en los siguientes rangos: $165\text{-}210\text{ cm}^{-1}$ ($d_t = 1,48\text{-}1,13\text{ nm}$), $225\text{-}255\text{ cm}^{-1}$ ($d_t = 1,05\text{ - }0,93\text{ nm}$), $255\text{ - }295\text{ cm}^{-1}$ ($d_t = 0,93\text{-}0,86\text{ nm}$) y $300\text{-}340\text{ cm}^{-1}$ ($d_t = 0,79\text{-}0,70\text{ nm}$). Comparando las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF, las intensidades relativas de los RBM son diferentes, lo que podría estar asociado a las morfologías particulares de los depósitos de SWCNT, como se describe anteriormente (Figura 7.6.). Las transiciones electrónicas se pueden asignar utilizando el diagrama de Kataura.³³ Los recuadros de la Figura 7.7.a. y 7.7.b. se dividen en dos regiones que corresponden a SWCNT excitados a través de las transiciones electrónicas E_{11}^M y E_{22}^S . Por lo tanto, ciertos SWCNT semiconductores y metálicos están en resonancia con la energía de excitación de 2,33 eV. Se observa un cambio en la intensidad RBM en los SWCNT en resonancia a través del E_{11}^M para la película tratada SWCNT-PET con HNO_3 .

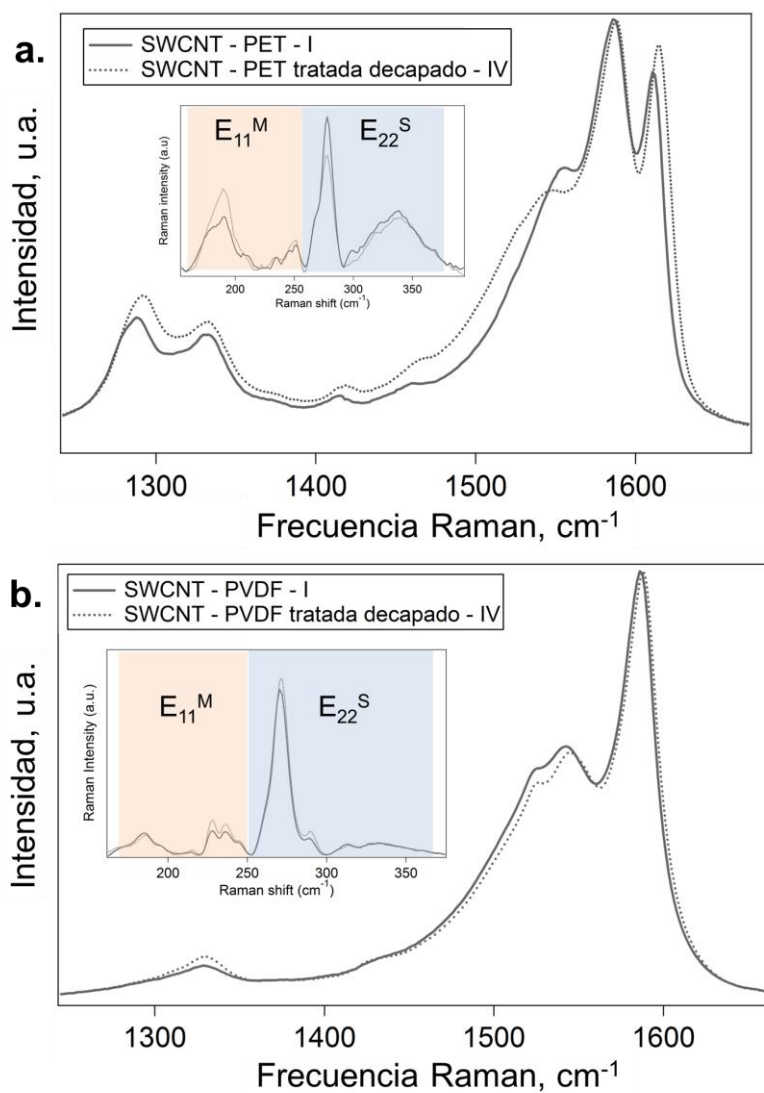


Figura 7.7. Espectros de resonancia Raman de las películas de SWCNT-PET (a.) y SWCNT-PVDF (b.) y antes (línea) y después (línea de puntos) de los tratamientos de inmersión y decapado.

Se observa un aumento en la intensidad de la banda D después de los tratamientos de inmersión. Esto significa que algunos defectos se generaron como resultado del tratamiento con HNO₃ y NMP, más notablemente en el caso del tratamiento con HNO₃. Sin embargo, los nuevos defectos introducidos en los SWCNT no solo no causan una disminución en la conductividad general de las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF sino que, en cambio, dan lugar a mayores valores de conductividad eléctrica debido al dopado de transferencia de carga y a la eliminación del surfactante inducida por la inmersión de SWCNT en ácido nítrico y NMP.^{19,20}

La banda G muestra un ligero desplazamiento del valor de la frecuencia de 1590 a 1593 cm⁻¹ y de 1590 a 1591 cm⁻¹ después de los tratamientos de inmersión con HNO₃ y NMP en las

películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF, respectivamente. Estos cambios pueden entenderse como una consecuencia del dopado y debido a cambios en la química de la superficie de los SWCNT. De acuerdo con las observaciones en la zona RBM, los cambios inducidos por los tratamientos con ácido nítrico son particularmente notables para los SWCNT de tipo metálico ($165\text{-}110\text{ cm}^{-1}$, $d_t = 1,48\text{-}1,13\text{ nm}$). Además, las películas de SWCNT-PET tratadas con HNO_3 muestran cambios en el ancho de la banda G en comparación con las películas no tratadas, lo que confirma pequeñas modificaciones que pueden relacionarse con la reactividad de los SWCNT metálicos en ácido nítrico, en buena concordancia con estudios anteriores.^{34,35} Como se discutió anteriormente, el dopado por HNO_3 se ha propuesto como una contribución en la reducción de los valores de R_s .^{19,20} Además, se sabe que los disolventes que contienen nitrógeno inducen efectos de dopado en los SWCNT.

Por lo tanto, los tratamientos de inmersión con HNO_3 y NMP inducen dopado en los SWCNT y crean defectos. En particular, el HNO_3 da lugar a un mayor número de defectos, probablemente debido a su carácter oxidante. En condiciones ambientales, los SWCNT metálicos son más sensibles que los SWCNT semiconductores al efecto oxidativo del HNO_3 .³⁶

7.4.4. Prueba de rugosidad y rayado por AFM

La topografía de la superficie de las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF (muestras I y IV) se examinó mediante AFM, y los parámetros de rugosidad se obtuvieron con el software de análisis AFM (Tabla 7.2). La rugosidad promedio (R_a) se define como el promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de altura de la superficie respecto del plano central. El valor de R_a es una medida de la homogeneidad de la superficie.

Tabla 7.2. R_a de las películas de SWCNT medidas por AFM.

Película	R_a (nm)
SWCNT-PET– I	61
SWCNT -PET tratada decapado– IV	86
SWCNT-PVDF – I	421
SWCNT-PVDF tratada decapado– IV	547

El parámetro R_a para el SWCNT-PET es significativamente más bajo que para las películas de SWCNT-PVDF. La diferencia podría estar asociada a la morfología resultante del depósito de SWCNT, que varía sustancialmente para ambos sustratos, según las imágenes de SEM (Figura 7.6.). Por otro lado, se detectaron aumentos relativamente pequeños en los valores de R_a después del proceso de decapado en ambos sustratos. El factor R_a supera con mucho el diámetro de los haces de SWCNT, por lo que el cambio debe estar asociado a la distribución en la superficie de los agregados SWCNT orientados al azar y a los agregados SWCNT/polímero. De esta forma, los valores de R_a confirman la eficiencia del proceso de decapado en la eliminación uniforme de la capa de exceso de SWCNT.

Se utilizó una punta de AFM de alta dureza para evaluar la resistencia de las películas de SWCNT al rayado. Cuando la punta se mueve a lo largo de la superficie (eje X-Y), se puede desprender algo de material dependiendo de la fuerza vertical aplicada (eje Z). El material liberado se acumula a los lados de la línea de rayado y en algunas regiones del área escaneada. La técnica de AFM en modo topografía con el tratamiento de datos explicado en la Sección experimental se usó para examinar la superficie de las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF antes y después de los experimentos de rayado. Cada muestra se analizó con 9 fuerzas comprendidas entre 0,5 y 25 μN y se exploró un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ para cada fuerza de carga (ver Figura 7.3.). Las imágenes en la Figura 7.8. muestran los efectos de escanear 9 regiones cuadradas en una matriz de 3×3 , ordenadas por la disminución de la carga de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Se puede observar que las cargas aplicadas más altas causan el mayor daño al sustrato.

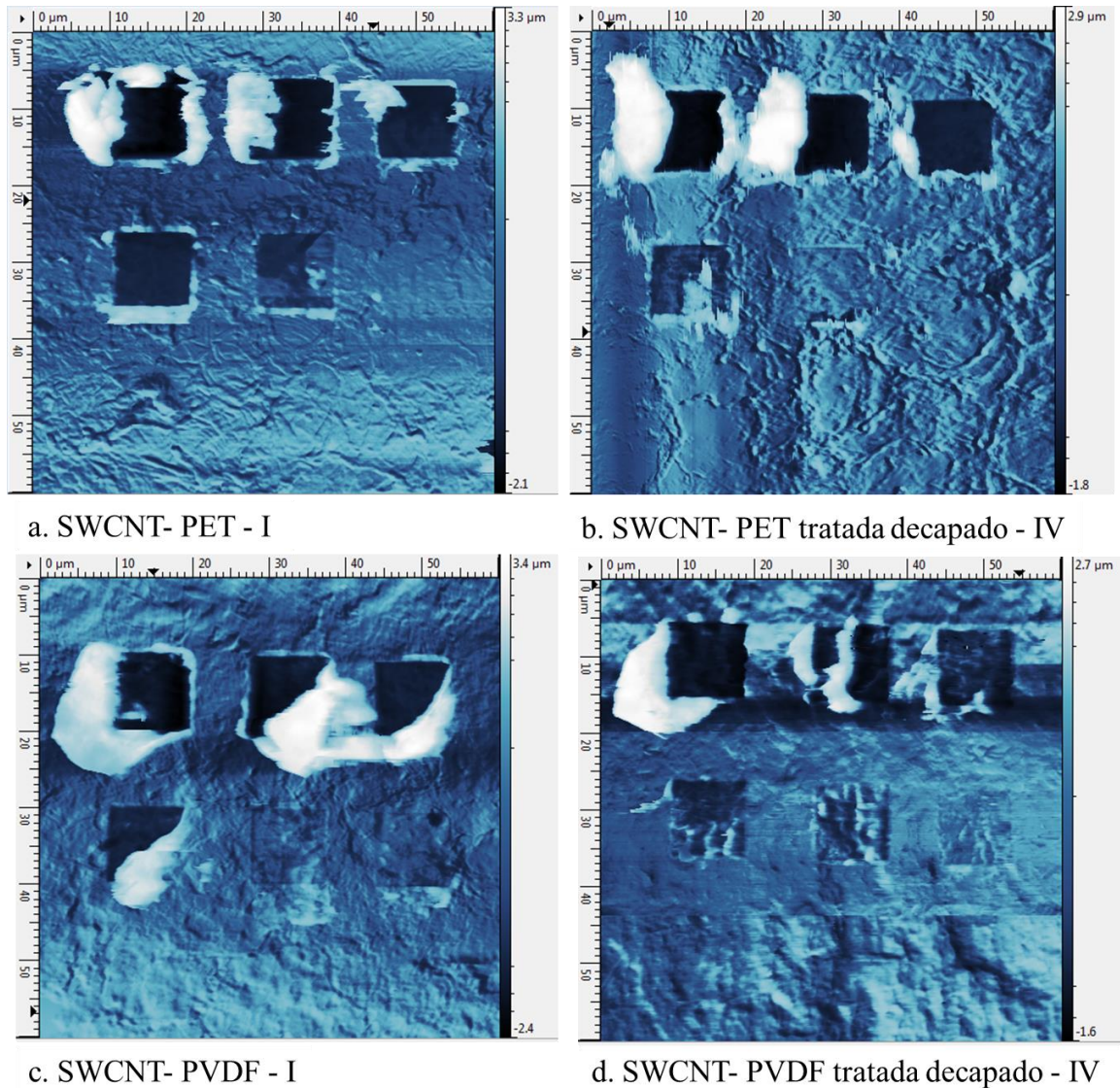


Figura 7.8. Imágenes de topografía AFM que muestran los resultados de las pruebas de rayado (fuerzas entre 0,5 y 25 μm) en PET (a., b.) y PVDF (c., d.) antes (a, c) y después (b., d.) de los tratamientos de inmersión y decapado.

Para analizar el efecto de las pruebas de rayado, se calculó una profundidad promedio para cada área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ y se representó en función de la carga nominal (Figura 7.9.). Las películas de SWCNT-PET y SWCNT-PVDF pueden llegar a soportar fuerzas de 3 y 2 μN respectivamente. Se produce un daño creciente para cargas más altas, independientemente del tratamiento de inmersión. Dado que la profundidad del rayado pronto se vuelve más grande que el espesor de la película de SWCNT, se deduce que se está causando daño al sustrato. Solo el daño inicial realizado con cargas de hasta 3 y 2 μN , respectivamente para películas PET y PVDF, podría estar asociado a la capa de SWCNT. De todos modos, los tratamientos químicos de postdeposición no modifican la fuerza requerida para romper la superficie con la punta del AFM.

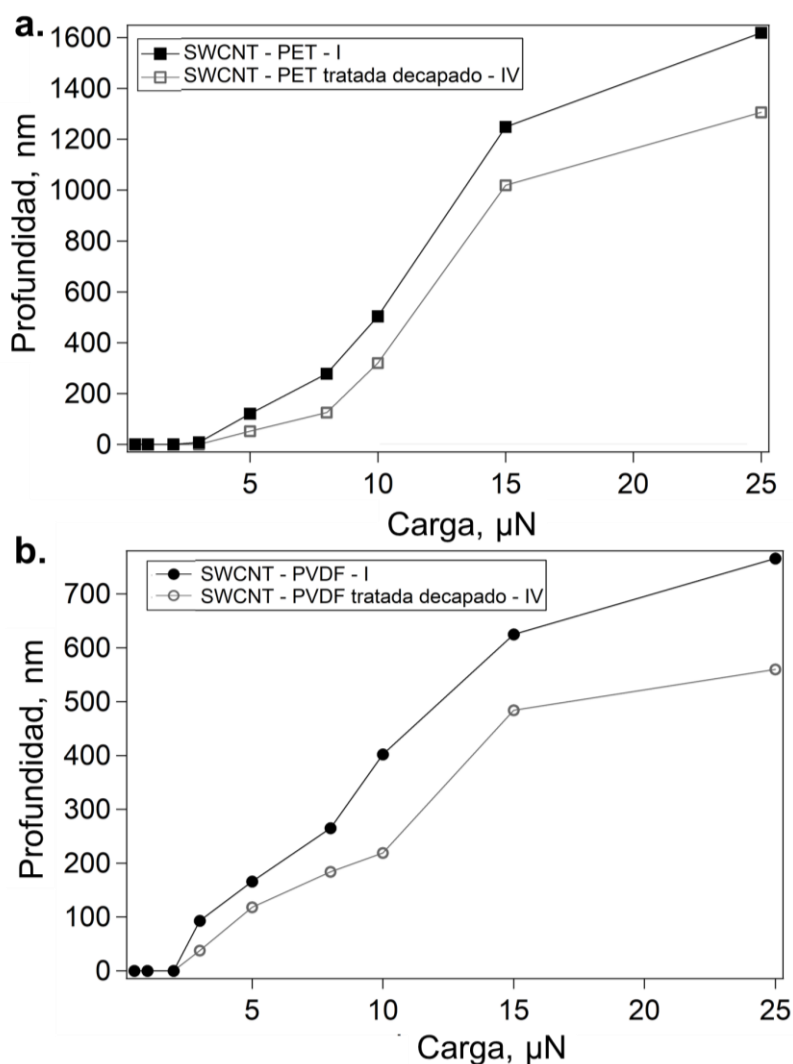


Figura 7.9. Variación de profundidad con la carga aplicada para las películas de a. SWCNT-PET (cuadrados) y b. SWCNT-PVDF (círculos) antes (sólido) y después (vacío) de los tratamientos de inmersión y decapado.

El daño al sustrato, dado por las profundidades del rayado, aumenta lógicamente con la carga. Tanto en las películas de SWCNT-PET como SWCNT-PVDF, la profundidad en cargas análogas es menor para las muestras tratadas químicamente. Por lo tanto, el tratamiento de inmersión conduce a un aumento en la dureza de la superficie, lo que podría estar asociado a una mejora en la adhesión de las películas de SWCNT al sustrato. Tanto las películas de SWCNT-PET como SWCNT-PVDF se comportan de manera análoga, lo que indica que los diferentes tratamientos químicos produjeron efectos similares y, por lo tanto, mecanismos análogos contra fuerzas mecánicas externas. Este hecho confirma la conveniencia de generalizar el uso de los tratamientos de inmersión descritos aquí para mejorar la adhesión de películas de SWCNT en una variedad de sustratos plásticos.

7.5. Conclusiones

En este capítulo, se demuestra que la adhesión de las películas de SWCNT en sustratos poliméricos flexibles, concretamente PET y PVDF, se mejora al sumergir las películas en soluciones de HNO_3 y NMP, respectivamente. Cabe destacar que la metodología de inmersión es operativa con termoplásticos altamente resistentes como el PVDF. Además, los valores de R_s de las películas de SWCNT disminuyeron después del tratamiento de inmersión y su transparencia aumentó después del proceso de decapado. También se intuye que los SWCNT se incrustan en ambos sustratos poliméricos después de los tratamientos. Por lo tanto, las capas de SWCNT resultantes adheridas a los sustratos de PET y PVDF después del proceso de decapado se pueden considerar como materiales compuestos SWCNT/polímero. De esta manera, es posible obtener películas de SWCNT delgadas, conductoras y semitransparentes de forma fácil, barata y reproducible. La dureza de los recubrimientos SWCNT tratados mejoró en comparación con las superficies no tratadas. Sobre la base de varias técnicas de caracterización, se confirma que la modificación de las películas de SWCNT durante los tratamientos de inmersión se produce a través de mecanismos análogos tanto en PET como en PVDF. Películas de SWCNT flexibles con propiedades eléctricas y de adhesión mejoradas pueden fabricarse en diferentes sustratos plásticos. Por lo tanto, se puede considerar que los procedimientos de inmersión descritos aquí podrían ser efectivos en cualquier sustrato poliméricos, simplemente seleccionando un disolvente adecuado. La excelente adhesión de las películas permite una estabilidad mecánica mejorada, que es esencial para la aplicación de las películas de SWCNT en electrónica.

7.6. Referencias

1. Linxiang, H.; Tjong, C. Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **2016**, *109*, 1-101
2. Lee, Y.; Ahn, J. Graphene-Based Transparent Conductive Films. *NANO.* **2013**, *8*, 1330001-1 - 1330001-16.
3. Ansón-Casaos, A.; Mis-Fernández, R.; López-Alled, C. M.; Almendro-López, E.; Hernández-Ferrer, J.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T. Transparent conducting films made of different carbon nanotubes, processed carbon nanotubes, and graphene nanoribbons. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *138*, 566-574.
4. Yu, L.; Shearer, C.; Shapter, J. Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13413-13453.

5. Kaempgen, M.; Duesberg, G. S.; Roth, S. Transparent carbon nanotube coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 252, 425-429.
6. Abdelhalim, A.; Abdellah, A.; Scarpa, G.; Lugli, P. Fabrication of carbon nanotube thin films on flexible substrates by spray deposition and transfer printing. *Carbon*, **2013**, 61, 72-79.
7. Souza, V. H. R.; Flahaut, E.; Zarbin, A. J. G. Conducting, transparent and flexible substrates obtained from interfacial thin films of double-walled carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 502, 146-152.
8. Zhang, Q.; Wei, N.; Laiho, P.; Kauppinen, E. I. Recent developments in single-walled carbon nanotubes thin films fabricated by dry floating catalyst chemical vapor deposition. *Top. Curr. Chem. (Z)*. **2017**, 375, 90-1 – 90-30.
9. Park, S.; Vosguerichian, M.; Bao, Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics. *Nanoscale*. **2013**, 5, 1727-1752.
10. Majumder, M.; Rendall, C.; Li, M.; Behabtu, N.; Eukel, J. A.; Hauge, R. H.; Schmidt, H. K.; Pasquali, M. Insights into the physics of spray coating of SWNT films. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 2000-2008.
11. Jung, H.; An, S. Y.; Lim J. S.; Kim, D. Transparent Conductive Thin Film Synthesis Based on Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersion Containing Polymethylmethacrylate Binder. *J. Nanosci. Nanotech.* **2011**, 11, 6345-6349.
12. Lim, S.C.; Choi, H. K.; Jeong, H. J.; Song, Y. L.; Kim, G. Y.; Jung, K. T.; Lee, Y. H. A. Strategy for Forming Robust Adhesion With the Substrate in a Carbon-Nanotube Field-Emission Array. *Carbon* , **2016**, 44, 2809-2815
13. Pei, S.; Du, J.; Zeng, Y.; Liu, C.; Cheng, H. M. The Fabrication of a Carbon Nanotube Transparent Conductive Film by Electrophoretic Deposition and Hot-Pressing Transfer. *Nanotechnology*. **2009**, 20, 235707-235713
14. Shim, H. C.; Kawk, Y. K.; Han, C. S.; Kim, S. Enhancement of Adhesion Between Carbon Nanotubes and Polymer Substrates Using Microwave Irradiation, *Scr. Mater.* **2009**, 61, 32-35.
15. Azoubel, S.; Magdassi, S.; Controlling Adhesion Properties of SWCNT-PET Films Prepared by Wet Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, 6, 9265-9271.
16. Parekh, B. B.; Fanchini, G.; Eda, G.; Chhowalla, M. Improved conductivity of transparent single-wall carbon nanotube thin films via stable postdeposition functionalization. *App. Phys. Lett.* **2007**, 90, 121913.

17. Geng, H. Z.; Lee, D. S.; Kim, K. K.; Han, G. H.; Park, H. K.; Lee, Y. H. Absorption spectroscopy of surfactant-dispersed carbon nanotube film: modulation of electronic structures. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 275-278.
18. Paul, S.; Kim, D. W. Preparation and characterization of highly conductive transparent films with single-walled carbon nanotubes for flexible display applications. *Carbon.* **2009**, *47*, 2436-2441.
19. Jeong, H.; Park, J. Y. Local electrical investigations of nitric acid treatment effects on carbon nanotube networks. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 9665-9668.
20. Stern, A.; Azoubel, S.; Sachyani, E.; Livshits, G. I.; Rotem, D.; Magdassi, S.; Porath, D. Conductivity Enhancement of Transparent 2D Carbon Nanotube Networks Occurs by Resistance Reduction in All Junctions, *J. Phys. Chem. C.* **2018**, *122*, 14872-14876.
21. Begum, S.; Kausar, A.; Ullah, H.; Siddiq, M. Potential of polyvinylidene fluoride/carbon nanotube composite in energy, electronics, and membrane technology: an overview. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55*, 1949-1970.
22. Chen, X.; Han, X.; Chen, Q.D. PVDF-based ferroelectric polymers in modern flexible electronics. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600460.
23. Puértolas, J. A.; García-García, J. F.; Pascual, F. J.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T.; Ansón-Casaos, A.; Dielectric behavior and electrical conductivity of PVDF filled with functionalized single-walled carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.*, **2017**, *152*, 263-274.
24. Bottino, A.; Capannelli, G.; Munari, S.; Turturro, A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1988**, *26*, 785-794.
25. Ansón-Casaos, A.; González-Domínguez, J. M.; Lafragüeta, I.; Carrodegua, J. A.; Martínez, M. T.; Optical absorption response of chemically modified single-walled carbon nanotubes upon ultracentrifugation in various dispersants. *Carbon.* **2014**, *66*, 105-118.
26. Lee, S. W.; Kim, K. K.; Cui, Ya; Lim, S. C.; Cho, Y. W.; Kim, S. M.; Lee, Y. H. Adhesion Test Of Carbon Nanotube Film Coated Onto Transparent Conducting Substrates, *Nano: Brief Reports and Reviews*, **2010**, *5*, 133-138.
27. Itkis, M. E.; Pekker, A.; Tian, X.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C. Networks of semiconducting SWNTs: contribution of midgap electronic states to the electrical transport. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2270-2279.
28. Li, H.; Geng, H. Z.; Meng, Y.; Wang, Y.; Xu, X. B.; Ding, E. X.; Gao, J.; Chen, L. T.; Ma, S.; Fabrication and test of adhesion enhanced flexible carbon nanotube transparent conducting films. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *313*, 220-226.

29. Tsai, W. L.; Wang, K. Y.; Chang, Y. J.; Li, Y. R.; Chen, K. N.; Cheng, H. C. Conductivity enhancement of multiwalled carbon nanotube thin film via thermal compression method. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 451.
30. Shimizu, M.; Fuji, S.; Tanaka, T.; Kataura, H. Effects of surfactants on the electronic transport properties of thin-film transistors of single-wall carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 11744-11749.
31. Seeger, T.; Fuente, G.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Callejas, M. A.; Martínez, M. T. Evolution of multiwalled carbon-nanotube/SiO₂ composites via laser treatment, *Nanotechnology*, **2003**, *14*, 184-187.
32. Araujo, P. T.; Pesce, P. B. C.; Dresselhaus, M. S.; Sato, K.; Saito, R.; Jorio, A. Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes, *Physica E*, **2010**, *42*, 1251-1261.
33. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umczu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2555-2558.
34. Bergeret, C.; Cousseau, J.; Fernandez, V.; Mevellec, J.; Lefrant, S. Spectroscopic Evidence of Carbon Nanotubes' Metallic Character Loss Induced by Covalent Functionalization via Nitric Acid Purification. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16411-16416.
35. Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G.; Hanlon, E. B.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman modes of metallic Carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, R16016.
36. Voggu, R.; Rout, C. S.; Franklin, A. D.; Fisher, T. S.; Rao, C. N. R. Extraordinary Sensitivity of The Electronic Structure and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes to Molecular Charge-Transfer, *J. Phys. Chem. C. Lett.* **2008**, *112*, 13053-13056.

8. PROCESADO ELECTROQUÍMICO DE PELÍCULAS DE SWCNT

8.1. Resumen

En este capítulo se modifican las propiedades electrónicas de los SWCNT por medio de tratamiento electroquímico. Se prepararon películas soportadas de SWCNT que se utilizaron como electrodos. Según se abre la ventana de potencial desde 1,6 a 4,1 V *vs* Ag/AgCl, la capacidad se incrementa desde 29 a 264 F·g⁻¹. Los cambios en los espectros Raman se estudiaron comparando antes y después del tratamiento electroquímico, en función del potencial del electrodo. En general, la intensidad Raman en los espectros disminuye cuando la ventana de potencial aumenta. Además, se observa un cambio en la frecuencia de la banda G asociado al dopado que reciben los SWCNT. Se encontró que la atenuación de la intensidad de las bandas RBM era diferente para los SWCNT semiconductores y metálicos. Se observó que la intensidad Raman disminuye más en las bandas asociadas a los SWCNT de menor diámetro y de carácter metálico. Comparando espectros XPS antes y después del tratamiento electroquímico, se observó que, después del tratamiento y dejando el electrodo al aire, se forman grupos funcionales oxigenados en la superficie de los SWCNT.

8.2. Introducción

Además del dopado químico visto en capítulos anteriores, existe otro método de dopar los sistemas electrónicos π , como los SWCNT: el método electroquímico, en el que el nivel de dopado puede ser modulado según el potencial aplicado. En la bibliografía, los métodos electroquímicos han sido en algunas ocasiones utilizados para la caracterización y modificación de las propiedades de los electrodos de SWCNT.¹ Ogino y col. consiguieron la oxidación de aproximadamente un 90 % de los SWCNT semiconductores durante un proceso de dopado electroquímico con aire.² Tominaga y col. describieron procesos de “corrosión” oxidativa de los SWCNT en presencia de tratamientos electroquímicos con electrolitos acuosos.³ También se han realizado estudios con SWCNT sometidos a tratamientos oxidativos previos con ácidos en los que se ha observado aumento de la capacidad electroquímica.⁴ Y procesos de destrucción selectiva de SWCNT metálicos a través de descargas eléctricas y tratamientos electroquímicos.⁵

Entre los distintos métodos disponibles para modificar los niveles electrónicos de los nanomateriales de carbono, el más preciso es el electroquímico pero es más complicado asegurar su estabilidad en el tiempo. Al aplicar potenciales a los electrodos de SWCNT, ocurre la transferencia de carga y se modifica el E_F de los SWCNT. Sin embargo, al dejar de

aplicar el potencial, el E_F puede que retorne a su punto de partida siendo así un proceso reversible. El tratamiento llevado a cabo en este capítulo consiste en el dopado estable y duradero de las películas de SWCNT, que actúan como electrodos de trabajo, en celdas electroquímicas de tres electrodos en acetonitrilo. Estas modificaciones en el dopado se estudian a través de espectroscopía Raman.

Debido a que los SWCNT son nanoestructuras de carbono con hibridación sp^2 y, por tanto, conductores de electrones,^{6, 7} se espera que ocurran dos fenómenos diferentes durante el dopado electroquímico: primero, la inyección de carga en el electrodo que lleva a un cambio en el número de portadores electrónicos móviles, lo que afecta a la conductividad electrónica y a la capacidad de carga;⁸ y, segundo, este cambio en la densidad electrónica también afecta a la longitud del enlace C – C en el plano.⁹

Durante la carga del electrodo, si no ocurren procesos faradaicos, la inyección de electrones o huecos en la estructura electrónica de los SWCNT se compensa en el lado del electrolito por la acumulación de los contraiones correspondientes dentro de la doble capa electroquímica. Es decir, no se produce transferencia de electrones a través de la interfase SWCNT/electrolito, lo que implica que el almacenamiento de carga es exclusivamente electrostático y sólo tiene lugar dentro de la doble capa electroquímica. Si existen procesos faradaicos que contribuyen al almacenamiento de carga, se produce el fenómeno conocido como pseudocapacidad, además de la capacidad de doble capa.¹⁰

La espectroscopía Raman es una técnica interesante para investigar los efectos del dopado electroquímico. Se espera que los cambios en los niveles electrónicos de los SWCNT estén acompañados por cambios de frecuencia de las bandas Raman, especialmente de la banda G.⁹ Además, la espectroscopía Raman de los materiales de carbono es un proceso resonante que implica transiciones electrónicas entre las bandas π - π^* de valencia y de conducción,¹¹ lo que conlleva una dependencia de la intensidad Raman según la posición del nivel de Fermi dentro de la DOS. Debido a la naturaleza 1D de los SWCNT, su DOS exhibe las características singularidades de vHS. La forma particular de la DOS es responsable del fuerte aumento de la intensidad Raman resonante cuando la energía del láser utilizada coincide con la diferencia de energía entre las vHS de la banda de valencia y la banda de conducción. De hecho, la intensidad de la señal Raman es mayor para los SWCNT que para cualquier otro tipo de material de carbono.¹²⁻¹⁴

Los procesos pseudocapacitivos que tienen lugar durante los tratamientos electroquímicos realizados pueden conllevar posteriormente reacciones químicas sobre las paredes de los SWCNT en aire. Al oxidar los SWCNT se generan grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo anclados a los SWCNT.¹⁵ La contribución de cada uno de estos grupos a la estructura química de las paredes de los SWCNT puede ser estudiada por XPS.¹⁶

En este capítulo, se muestran los resultados de espectroscopía Raman y XPS tras el dopado electroquímico de las películas de SWCNT en un electrolito orgánico. Los electrodos de SWCNT dopados electroquímicamente, al salir de la celda electroquímica, conservan los cambios en los niveles de E_F . El objetivo de este trabajo es dopar los SWCNT modificando sus propiedades electrónicas y describir el comportamiento de dopado electroquímico de los SWCNT en un sistema de este tipo mediante los cambios de los modos vibratorios activos Raman.

8.3. Sección experimental

8.3.1. Materiales

Los SWCNT HiPco (diámetro 0.8-1.2 nm, longitud 1 μm , masa residual TGA < 35%) fueron comprados a Nanointegris (Boisbriand, Canada). El SDS ($\geq 98.5\%$) fue adquirido a Sigma-Aldrich.

8.3.2. Preparación de tintas y películas de SWCNT

Los SWCNT fueron dispersados, en concentración de 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, en SDS al 0,5 % con ayuda de una sonda de ultrasonidos (Hielscher UP400S) a 0,5 ciclos, 40 % amplitud, 1 h y con baño de hielo para evitar el sobrecalentamiento. Luego, la dispersión se purificó mediante ultracentrifugación a 200.000 x g durante 1 h (Ultracentrífuga Optima L-100XP de Beckman Coulter, provista de un rotor SW55Ti 3671).

Las tintas fueron depositadas en sustratos Solems SA (Palaiseau, Francia) de óxido de estaño fluorado (FTO, 80 nm en portaobjetos de vidrio de 1 mm, 25x10 mm^2 , $R \sim 100 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$) por pintado con una pistola 475 Premium Sagola (Vitoria, España). Los sustratos de FTO se mantuvieron a 50 °C durante el pintado para ayudar a la evaporación del agua que contienen las dispersiones de SWCNT. Una vez terminado, se dejó secar 24h. Se procedió al lavado de SDS por inmersión de las películas en agua durante 4h. Finalmente, se dejaron secar a temperatura ambiente.

8.3.3. Procesado electroquímico

Las películas de SWCNT se utilizaron como electrodos de trabajo en una celda electroquímica de 3 electrodos. Como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl y el electrodo auxiliar fue un hilo de platino. El electrolito utilizado fue 0,1 M NaClO₄ en acetonitrilo. Los experimentos electroquímicos se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PSTAT 320N (Ecochemie). El tratamiento se realizó por CV con velocidad de barrido 100 mV·s⁻¹. Paulatinamente se fue abriendo la ventana de potencial. El mínimo potencial catódico se fijó en -1,3 V y la rama anódica fue aumentando desde +0,3 V hasta +2,8 V. La nomenclatura para las películas modificadas por tratamiento electroquímico se resume en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Nomenclatura indicativa del procedimiento de tratamiento electroquímico de las películas de SWCNT.

Ventana de potencial (V)	
vs Ag/AgCl en 0,1M NaClO ₄ en acetonitrilo	
SWCNT 0 V	Sin tratar
SWCNT 0,3 V	-1,3 V - +0,3 V
SWCNT 0,8 V	-1,3 V - +0,8 V
SWCNT 1,3 V	-1,3 V - +1,3 V
SWCNT 1,8 V	-1,3 V - +1,8 V
SWCNT 2,3 V	-1,3 V - +2,3 V
SWCNT 2,8 V	-1,3 V - +2,8 V

8.3.4. Técnicas de caracterización

Los espectros Raman se adquirieron en condiciones ambientales utilizando un espectrómetro Raman LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon) con una energía de excitación láser de 2,33 eV (532 nm).

La adquisición de espectros XPS se realizó en un espectrómetro ESCA+ de OMICRON. El sistema dispone de una fuente de rayos X con ánodo de Al (1486,7 eV) que funciona a 225 W (15 mA, 15 kV), analizador hemiesférico y detector con 7 canales.

8.4. Resultados y discusión

8.4.1. Voltametría Cíclica

Las películas preparadas con la tinta purificada de SWCNT se sometieron al tratamiento electroquímico a través de CV. Se comenzó el experimento con una ventana de potencial entre -1,3 y +0,3 V y se fue ampliando la rama anódica hasta +2,8 V (Figura 8.1.).

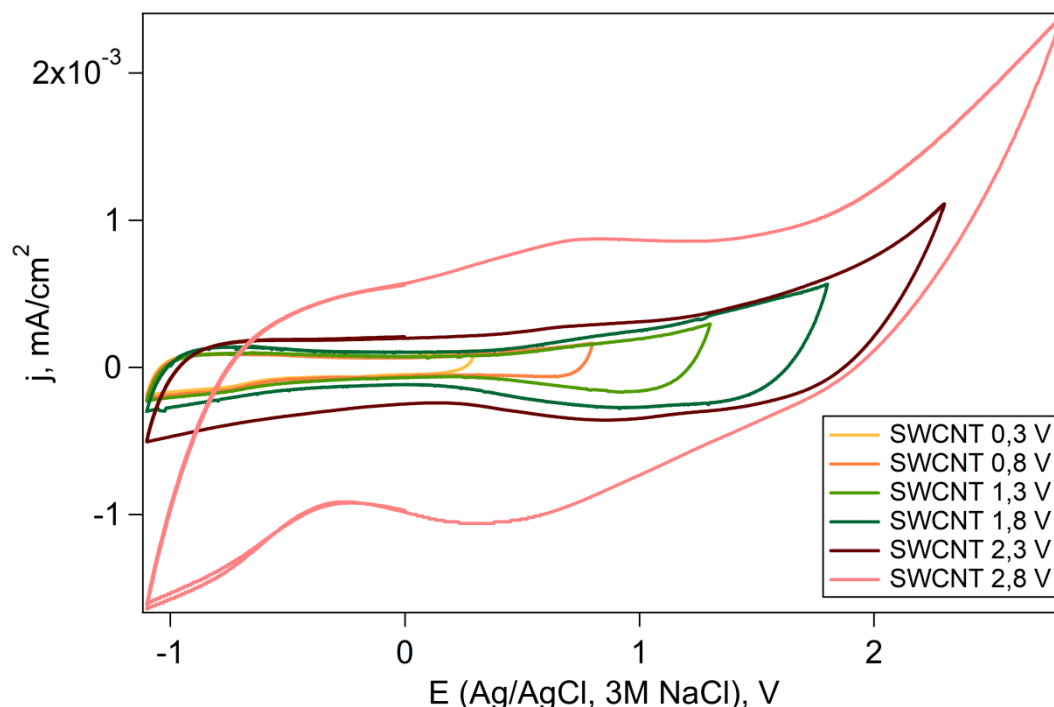


Figura 8.1. CV de las películas de SWCNT en 0,1M NaClO₄ en acetonitrilo.

En los voltamperogramas no se observan picos faradaicos prominentes, por lo que se puede afirmar que principalmente están teniendo lugar procesos capacitivos. A través de estos voltamperogramas se puede calcular la capacidad del electrodo, es decir de la película de SWCNT.

Para determinar la capacidad a través de medidas de CV, primero se define la región de potencial capacitivo en la curva j-E. Esto significa que tiene que ser una región del potencial donde no se transfiere carga relacionada con procesos faradaicos. En los voltamperogramas de la Figura 8.1. se observa como la capacidad aumenta al incrementar la ventana de potencial. La Tabla 8.2. muestra los valores de capacidad calculados integrando las áreas de los voltamperogramas según se indica en la Ecuación 8.1.:

$$C = \frac{dQ}{dE}$$

Ecuación 8.1.

donde Q representa la carga y E el potencial.

Tabla 8.2. Capacidades calculadas de los electrodos de SWCNT a partir del área integrada de cada CV.

Ventana potencial aplicado, V	C (F/g)
-1,3 - 0,3	29,3
-1,3 - 0,8	30,5
-1,3 - 1,3	33,6
-1,3 - 1,8	48,1
-1,3 - 2,3	85,9
-1,3 - 2,8	263,5

El proceso de carga que se lleva a cabo durante las CV puede entenderse utilizando un modelo de condensador de doble capa en el que las películas de SWCNT actúan como electrodo de trabajo y los portadores de carga se inyectan en los SWCNT, mientras que los iones del electrolito compensan la carga. De esa manera, se insertan electrones o huecos adicionales en los SWCNT que provocan cambios en la estructura electrónica.¹ La inyección y la expulsión de electrones provocan un cambio en el número de portadores de carga móviles. Este cambio de carga afecta a la DOS y al nivel de dopado, y con ello a la conductividad electrónica y la capacidad de carga.⁸ Este aumento de capacidad es observado en este medio pero no en estado sólido. Se realizaron medidas de capacidad en estado sólido con las películas SWCNT-0V y SWCNT-2,8V y los valores de capacidad obtenidos con ambas muestras fueron muy similares. Los cambios en estos factores también pueden afectar a los enlaces C – C, lo que se estudiará por espectroscopía Raman.^{2, 9, 17}

Una vez se realizaron los tratamientos electroquímicos aumentando la ventana de potencial a los electrodos de SWCNT, se estudiaron las modificaciones fisicoquímicas en estas películas por espectroscopía Raman fuera de la celda electroquímica (Figura 8.2).

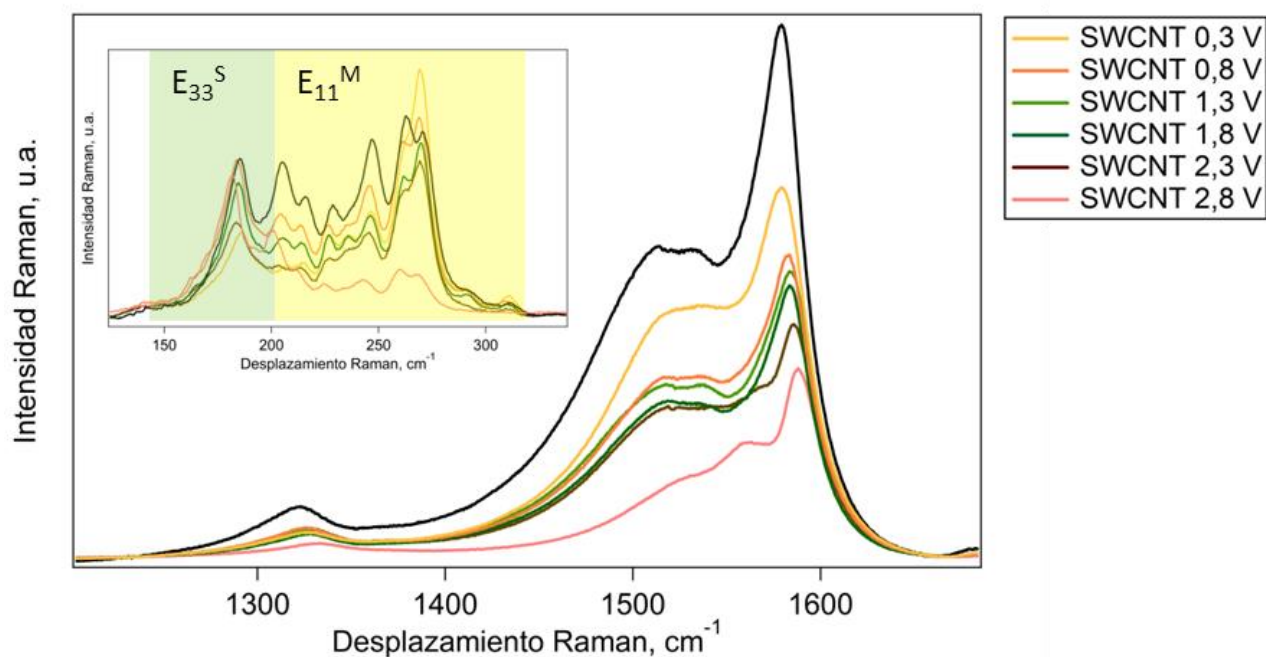


Figura 8.2. Espectros Raman de las películas de SWCNT sin tratar y tratadas a distintos potenciales. Energía de excitación láser 2,33 eV. En el recuadro interior se muestra la región RBM.

En general se ve un efecto de disminución de la intensidad Raman y un aumento en la banda D de los espectros al aumentar la ventana de potencial que puede ser debido a la degradación de los SWCNT. La degradación es un fenómeno común en los procesos electroquímicos y se ha utilizado en ocasiones para eliminar o modificar selectivamente materiales de carbono.¹⁸⁻²⁰ La electroquímica en materiales de carbono se ha estudiado ampliamente durante décadas y se han realizado investigaciones para la eliminación de grafito y carbono amorfo, además de estudios con SWCNT y fibras de carbono.²¹⁻²³ Algunos estudios previos demuestran también la oxidación electroquímica de SWCNT.^{24 25-30}

Observando la forma de la banda G y las bandas en la región RBM se aprecia: por un lado, que la banda G va perdiendo su asimetría, lo que quiere decir que las condiciones de resonancia de los SWCNT metálicos se han visto modificadas e,³¹ igualmente, en la región de RBM se observa que los SWCNT más afectados por el tratamiento electroquímico son aquellos de menor diámetro y de carácter metálico.^{32, 33} Esto concuerda con los resultados observados en estudios previos: los SWCNT metálicos y de diámetro más pequeño son más fáciles de modificar por tratamiento electroquímico que los semiconductores y de diámetro más grande.²⁴ En los resultados que aquí se presentan, el proceso electroquímico a altos potenciales está acompañado de oxidación electroquímica, degradando preferencialmente SWCNT metálicos y de diámetro pequeño. La primera demostración de la eliminación

selectiva de SWCNT metálicos utilizando una descarga eléctrica se realizó en transistores de SWCNT.⁵ En este estudio se observó que los SWCNT metálicos se oxidan y se descomponen cerca del centro del canal del transistor.³⁴⁻³⁶ La disipación de calor en los contactos limita la temperatura cerca de la fuente (*source*) y el drenaje (*drain*) y no permite la descomposición en esas regiones.^{35, 37, 38}

Después del tratamiento electroquímico, la banda D en los espectros Raman de las películas de SWCNT, que es sensible a los defectos estructurales, aumenta.¹³ Se degradan preferencialmente SWCNT metálicos y de diámetro pequeño y los SWCNT que quedan presentan mayores defectos y/o funcionalización, como se puede apreciar al estudiar la relación I_D/I_G (Tabla 8.3.). Las propiedades de los SWCNT pueden ser controladas por la formación de defectos a través de oxidación selectiva.^{3, 39}

Tabla 8.3. Resumen de los datos extraídos de los espectros Raman: desplazamiento de la banda G y relación entre la intensidad de la banda D y la banda G para las películas de SWCNT con distintas ventanas de potencial aplicado.

Ventana potencial aplicado, V	I_D/I_G	Banda G, cm^{-1}
0	0,06	1577
-1,3 - 0,3	0,07	1579
-1,3 - 0,8	0,10	1583
-1,3 - 1,3	0,10	1584
-1,3 - 1,8	0,11	1584
-1,3 - 2,3	0,12	1586
-1,3 - 2,8	0,17	1588

Las películas que han sido tratadas electroquímicamente presentan un aumento de la banda D según aumenta el potencial, que está relacionado con la degradación parcial de SWCNT y con la creación de centros activos, pudiendo darse la funcionalización de las paredes de SWCNT con la consiguiente destrucción de la red sp^2 . La inyección y expulsión de electrones en/y desde los SWCNT funcionalizados conduce a un cambio adicional en la DOS.² El anclaje de grupos funcionales oxigenados da lugar cambios en los niveles como vimos en el Capítulo 2. Los cambios asociados al tratamiento electroquímico que dan lugar a cambios en el nivel de dopado, se mantienen estables en las películas fuera de la celda electroquímica. No ocurre lo mismo con el aumento de capacidad. En la Tabla 8.3. se observa el desplazamiento de la banda G, relacionado con este dopado.

En la bibliografía hay estudios que indican que las capacidades de los SWCNT funcionalizados alcanzan valores más altos que en los SWCNT no funcionalizados.⁴⁰⁻⁴² Este aumento en la capacidad puede estar relacionado con la creación de centros activos en la red sp^2 de los SWCNT. Este aumento de la capacidad está relacionado también con el aumento de adsorción de electrolito en la superficie de los SWCNT funcionalizados como resultado de la mejor mojabilidad.² Con respecto a los centros activos o de transferencia de electrones de los SWCNT, se ha estudiado que en los extremos ocurre la transferencia de electrones predominantemente.⁴³⁻⁴⁶ Sin embargo, existen varios estudios que sugieren que las paredes de los SWCNT también son activas electroquímicamente.⁴⁷⁻⁴⁹

Para estudiar la superficie de los SWCNT modificada con grupos funcionales que contienen oxígeno se llevan a cabo medidas de XPS. El espectro XPS C1s de la película de SWCNT sin tratamiento electroquímico se muestra en la Figura 8.3.a., y la Figura 8.3.b muestra el C1s de la película SWCNT 2,8V.

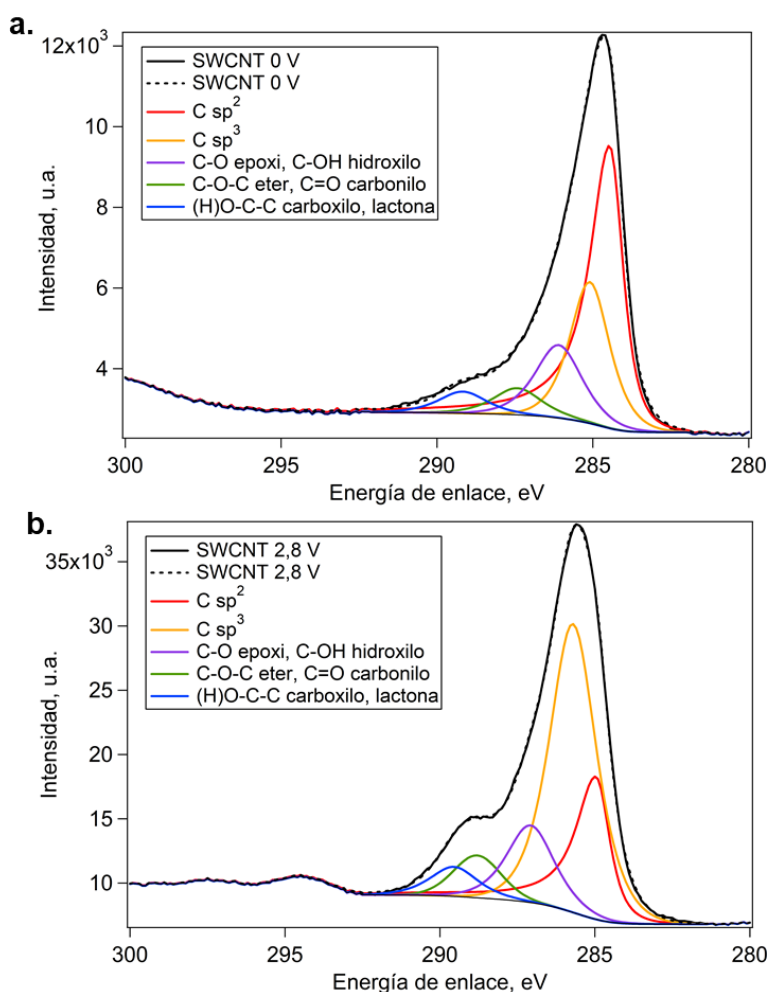


Figura 8.3. Espectros XPS C1s de alta resolución de los SWCNT a. SWCNT 0 V y b. SWCNT 2,8 V.

Tabla 8.4. Áreas de las componentes de la banda de C1S en los espectros XPS.

Ratio	SWCNT	SWCNT 2,8 V
C sp ³ /Csp ²	0,72	2,06
C-OH/Csp ² , C-O/Csp ²	0,21	0,66
C-O-C/Csp ² , C=O/Csp ²	0,11	0,25
(H)O-C-C/Csp ²	0,07	1,17

La Tabla 8.4. muestra las áreas bajo pico relativas a los entornos químicos de carbono que contienen las superficies de los electrodos de SWCNT. La contribución de C sp³, relacionada con la creación de defectos o centros activos de transferencia de carga y los grupos funcionales unidos covalentemente en la superficie de los SWCNT, aumenta con el tratamiento electroquímico. La contribución de los grupos funcionales oxigenados también aumenta cuando la oxidación se aplica a los SWCNT. Como resultado, el número de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie de las películas de SWCNT aumentó después del tratamiento electroquímico y éstas modificaciones son estables. En particular, los valores de la contribución de los grupos carboxilo aumentaron significativamente.

8.5. Conclusiones

En este capítulo se muestra que al tratar las películas de SWCNT a altos potenciales anódicos se produce un aumento de la capacidad de 29 a 264 F/g relacionado con la creación de centros activos durante el tratamiento electroquímico que además, llevan asociada la formación de grupos funcionales oxidados en las paredes de los SWCNT una vez que la película de SWCNT entra en contacto con el aire. Esta funcionalización conlleva un desplazamiento de la banda G en espectroscopía Raman de 1577 a 1588 cm⁻¹, que muestra una variación en los niveles electrónicos de la DOS de los SWCNT. Además, el proceso electroquímico a altos potenciales está acompañado de una degradación preferencial de los SWCNT metálicos y de diámetro pequeño. Las películas de SWCNT resultan dopadas. De esta forma, se presenta un método rápido y controlable, el método electroquímico, para obtener películas de SWCNT que actúen como electrodos con incremento de la capacidad, creación de grupos oxigenados y con los niveles electrónicos dopados, que puede ser útil para aplicaciones electrónicas de estos materiales.

8.6. Referencias

1. Kavan, L.; Dunsch, L., Spectroelectrochemistry of Carbon Nanostructures. *ChemPhysChem* **2007**, 8 (7), 974-998.
2. Ogino, S.-i.; Itoh, T.; Mabuchi, D.; Yokoyama, K.; Motomiya, K.; Tohji, K.; Sato, Y., In Situ Electrochemical Raman Spectroscopy of Air-Oxidized Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Aqueous Sulfuric Acid Solution. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120 (13), 7133-7143.
3. Tominaga, M.; Yatsugi, Y.; Togami, M., Effect of oxygen adsorption on the electrochemical oxidative corrosion of single-walled carbon nanotubes. *RSC Advances* **2014**, 4 (96), 53833-53836.
4. Li, L.-x.; Li, F., The effect of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups on the capacitance of carbon nanotubes. *New Carbon Materials* **2011**, 26 (3), 224-228.
5. Collins, P. G.; Arnold, M. S.; Avouris, P., Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. *Science* **2001**, 292 (5517), 706-709.
6. Shukla, A. K.; Sampath, S.; Vijayamohanan, K., Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries. *Curr. Sci.* **2000**, 79 (12), 1656-1661.
7. Fabregat-Santiago, F.; Mora-Seró, I.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J., Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes in Aqueous Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107 (3), 758-768.
8. Hahn, M.; Baertschi, M.; Barbieri, O.; Sauter, J.-C.; Kötz, R.; Gallay, R., Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, 7 (2), A33-A36.
9. Chan, C. T.; Ho, K. M.; Kamitakahara, W. A., Zone-center phonon frequencies for graphite and graphite intercalation compounds: Charge-transfer and intercalate-coupling effects. *Physical Review B* **1987**, 36 (6), 3499-3502.
10. Kötz, R.; Carlen, M., Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **2000**, 45 (15), 2483-2498.
11. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* **2001**, 64 (7), 075414.
12. Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Filho, A. G. S.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics* **2003**, 5, 139-139.

13. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* **2005**, 409 (2), 47-99.
14. Piscanec, S.; Lazzeri, M.; Robertson, J.; Ferrari, A. C.; Mauri, F., Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B* **2007**, 75 (3), 035427.
15. Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y.-S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Fullerene Pipes. *Science* **1998**, 280 (5367), 1253-1256.
16. Levi, G.; Senneca, O.; Causà, M.; Salatino, P.; Lacovig, P.; Lizzit, S., Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS. *Carbon* **2015**, 90, 181-196.
17. Tsang, J. C.; Freitag, M.; Perebeinos, V.; Liu, J.; Avouris, P., Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 725.
18. Badel, X.; Linnros, J.; Kleimann, P., Electrochemical etching of n-type silicon based on carrier injection from a back side p-n junction. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2003**, 6 (6), C79-C81.
19. Shor, J. S.; Grimberg, I.; Weiss, B. Z.; Kurtz, A. D., Direct observation of porous SiC formed by anodization in HF. *Applied Physics Letters* **1993**, 62 (22), 2836-2838.
20. Matthias, S.; Müller, F.; Jamais, C.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U., Large-area three-dimensional structuring by electrochemical etching and lithography. *Advanced Materials* **2004**, 16 (23-24), 2166-2170.
21. Fang, H. T.; Liu, C. G.; Liu, C.; Li, F.; Liu, M.; Cheng, H. M., Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation. *Chemistry of Materials* **2004**, 16 (26), 5744-5750.
22. Ito, T.; Sun, L.; Crooks, R. M., Electrochemical etching of individual multiwall carbon nanotubes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2003**, 6 (1), C4-C7.
23. Manders, P. W., Carbon fibre structure by electrolytic etching. *Nature* **1978**, 271 (5641), 142-143.
24. Wei, D.; Liu, Y.; Cao, L.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G.; Kajiura, H.; Li, Y., Selective Electrochemical Etching of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (22), 3618-3624.
25. Goldsmith, B. R.; Coroneus, J. G.; Khalap, V. R.; Kane, A. A.; Weiss, G. A.; Collins, P. G., Conductance-controlled point functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Science* **2007**, 315 (5808), 77-81.

26. Liu, C. M.; Cao, H. B.; Li, Y. P.; Xu, H. B.; Zhang, Y., The effect of electrolytic oxidation on the electrochemical properties of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2006**, *44* (14), 2919-2924.
27. Wang, J.; Li, M.; Shi, Z.; Li, N.; Gu, Z., Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. *Analytical Chemistry* **2002**, *74* (9), 1993-1997.
28. Musameh, M.; Lawrence, N. S.; Wang, J., Electrochemical activation of carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications* **2005**, *7* (1), 14-18.
29. Pumera, M.; Sasaki, T.; Iwai, H., Relationship between carbon nanotube structure and electrochemical behavior: Heterogeneous electron transfer at electrochemically activated carbon nanotubes. *Chemistry - An Asian Journal* **2008**, *3* (12), 2046-2055.
30. Chen, S.; Kucernak, A., Fabrication of carbon microelectrodes with an effective radius of 1 nm. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4* (1), 80-85.
31. Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G.; Hanlon, E. B.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman modes of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B* **1998**, *58* (24), R16016-R16019.
32. González-Domínguez, J. M.; Santidrián, A.; Criado, A.; Hadad, C.; Kalbáč, M.; Ros, T. D., Multipurpose Nature of Rapid Covalent Functionalization on Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (51), 18631-18641.
33. Santidrian, A.; Gonzalez-Dominguez, J. M.; Diez-Cabanes, V.; Hernández Ferrer, J.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Ansón, A.; Cornil, J.; Da Ros, T.; Kalbac, M., A tool box to ascertain the nature of doping and photoresponse in single-walled carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**.
34. Shulaker, M. M.; Van Rethy, J.; Wu, T. F.; Suriyasena Liyanage, L.; Wei, H.; Li, Z.; Pop, E.; Gielen, G.; Wong, H. S. P.; Mitra, S., Carbon Nanotube Circuit Integration up to Sub-20 nm Channel Lengths. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3434-3443.
35. Pop, E.; Mann, D. A.; Goodson, K. E.; Dai, H., Electrical and thermal transport in metallic single-wall carbon nanotubes on insulating substrates. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (9), 093710.
36. Liao, A.; Alizadegan, R.; Ong, Z.-Y.; Dutta, S.; Xiong, F.; Hsia, K. J.; Pop, E., Thermal dissipation and variability in electrical breakdown of carbon nanotube devices. *Physical Review B* **2010**, *82* (20), 205406.

37. Seidel, R. V.; Graham, A. P.; Rajasekharan, B.; Unger, E.; Liebau, M.; Duesberg, G. S.; Kreupl, F.; Hoenlein, W., Bias dependence and electrical breakdown of small diameter single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **2004**, 96 (11), 6694-6699.
38. Gupta, M. P.; Behnam, A.; Lian, F.; Estrada, D.; Pop, E.; Kumar, S., High field breakdown characteristics of carbon nanotube thin film transistors. *Nanotechnology* **2013**, 24 (40), 405204.
39. Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Simonette, R. A.; Beckingham, K. M.; Weisman, R. B., Oxygen Doping Modifies Near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2010**, 330 (6011), 1656-1659.
40. Shen, J.; Liu, A.; Tu, Y.; Foo, G.; Yeo, C.; Chan-Park, M. B.; Jiang, R.; Chen, Y., How carboxylic groups improve the performance of single-walled carbon nanotube electrochemical capacitors? *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (10), 4220-4229.
41. Bushimata, K.; Ogino, S.-i.; Hirano, K.; Yabune, T.; Sato, K.; Itoh, T.; Motomiya, K.; Yokoyama, K.; Mabuchi, D.; Nishizaka, H.; Yamamoto, G.; Hashida, T.; Tohji, K.; Sato, Y., Structural and Electrochemical Characterization of Ethylenediaminated Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared from Fluorinated SWCNTs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (27), 14948-14956.
42. Kim, Y.-T.; Ito, Y.; Tadai, K.; Mitani, T.; Kim, U.-S.; Kim, H.-S.; Cho, B.-W., Drastic change of electric double layer capacitance by surface functionalization of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2005**, 87 (23), 234106.
43. Banks, C. E.; Davies, T. J.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G., Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: Edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. *Chemical Communications* **2005**, (7), 829-841.
44. Banks, C. E.; Moore, M. R.; Davies, T. J.; Compton, R. G., Investigation of modified basal plane pyrolytic graphite electrodes: Definitive evidence for the electrocatalytic properties of the ends of carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2004**, 10 (16), 1804-1805.
45. Chou, A.; Böcking, T.; Singh, N. K.; Gooding, J. J., Demonstration of the importance of oxygenated species at the ends of carbon nanotubes for their favourable electrochemical properties. *Chemical Communications* **2005**, (7), 842-844.
46. Al-zubaidi, A.; Inoue, T.; Matsushita, T.; Ishii, Y.; Kawasaki, S., Ion adsorption on the inner surface of single-walled carbon nanotubes used as electrodes for electric double-layer capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14 (46), 16055-16061.

47. Heller, I.; Kong, J.; Heering, H. A.; Williams, K. A.; Lemay, S. G.; Dekker, C., Individual single-walled carbon nanotubes as nanoelectrodes for electrochemistry. *Nano Letters* **2005**, 5 (1), 137-142.
48. Gong, K.; Chakrabarti, S.; Dai, L., Electrochemistry at carbon nanotube electrodes: Is the nanotube tip more active than the sidewall? *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, 47 (29), 5446-5450.
49. Dumitrescu, I.; Dudin, P. V.; Edgeworth, J. P.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R., Electron transfer kinetics at single-walled carbon nanotube electrodes using scanning electrochemical microscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (6), 2633-2639.

9. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se centra en el procesado de nanomateriales de carbono (SWCNT y CNH) dispersados en medios acuosos para la preparación a gran escala de películas con propiedades optoelectrónicas controladas.

La estrategia general se ha basado, primero, en el procesado de estos nanomateriales de carbono sólidos mediante modificaciones por funcionalizaciones covalentes y no covalentes. Después se prepararon tintas estables procediendo a la purificación y a la separación. Finalmente se llevó a cabo la preparación de películas de SWCNT y tratamientos postdepósito.

Se han caracterizado las propiedades coloidales, optoelectrónicas, morfológicas y mecánicas en estado líquido y sólido de los materiales procesados. Además, se ha demostrado el valor y la utilidad de estos nanomateriales procesados y dispuestos en películas para aplicaciones optoelectrónicas mejoradas. Esto permite ampliar la comprensión de las propiedades de este tipo de sistemas, además de contribuir al desarrollo de la utilización de SWCNT y CNH para aplicaciones optoelectrónicas.

Las conclusiones genéricas para los materiales procesados: sólidos, tintas y películas, según se han presentado en los capítulos del 2 al 8, se resumen a continuación:

Materiales sólidos SWCNT y CNH funcionalizados

La naturaleza y el nivel de dopado, la creación de defectos y los grupos anclados a las paredes de los SWCNT se pueden controlar seleccionando el tratamiento de funcionalización adecuado.

- Las muestras de SWCNT HiPco en polvo se modificaron para conseguir distintos tipos de grupos funcionales unidos covalentemente a la red sp^2 : a) oxidación en fase gas y en fase líquida; y b) funcionalización por sales de diazonio. Respecto a los tratamientos oxidativos, el tratamiento térmico con aire en fase gas conduce a rendimientos más altos, SWCNT menos defectuosos y mayor contenido de oxígeno con grupos hidroxilo predominantes, mientras que el tratamiento con ácido nítrico en fase líquida resulta en materiales con niveles más altos de transferencia de carga y mayor contenido de grupos funcionales carbonilo y carboxílico. Respecto a la funcionalización por sales de diazonio, el ácido 4-aminobenzenosulfónico muestra un efecto aceptor (dopado p -) y el del

alcohol bencílico un efecto dador (dopado *n*-) demostrando que se puede modular la naturaleza del dopado *n*- o *p*- eligiendo las animas apropiadas.

Los tratamientos de los nanomateriales de carbono en sólido se implementaron también en CNH consiguiendo su individualización.

- La separación de las dalias de CNH (agregados de CNH) se realizó mediante un procedimiento experimental con ácido clorosulfónico que dió lugar a la individualización de los CNH sin daño a la red sp^2 . Además, las especies clorosulfónicas quedaron adheridas a la superficie de los CNH conllevando transferencia de carga con dopado tipo *p*-.

Tintas de SWCNT estables y purificadas

Se obtuvieron dispersiones estables y purificadas en medio acuoso por UCF y se demostró que la estabilidad de las dispersiones y el rendimiento de la UCF se pueden modificar con tratamientos oxidativos previos.

- Los grupos oxigenados anclados en las paredes de los SWCNT dan lugar a una mayor estabilidad de las dispersiones de SWCNT y a una disminución del valor del radio hidrodinámico promedio.

En la presente Tesis Doctoral se consigue la separación de SWCNT con una columna cromatográfica de gel Sephacryl y, se muestra la optimización de dos variables en dicho método: la concentración inicial de la dispersión de SWCNT HiPco y, la longitud de la columna.

- Se separan así muestras purificadas de SWCNT en metálicos y semiconductores. La disminución de la concentración de las dispersiones de SWCNT de partida y el aumento de la longitud de la columna cromatográfica proporcionan separaciones más específicas de SWCNT llegando no solo a separar entre metálicos y semiconductores, sino también enriqueciendo muestras con SWCNT de distribuciones de diámetros determinadas. Se remarca también la importancia de la química superficial al no obtener resultados satisfactorios en la separación de los SWCNT funcionalizados ni de los CNH. Esto demuestra que la química superficial de los SWCNT es pieza clave en la interacción de los SWCNT y el gel Sephacryl y, por lo tanto, en la separación cromatográfica.

Películas de SWCNT hacia aplicaciones optoelectrónicas

Los cambios evidenciados en las propiedades electrónicas de SWCNT con la funcionalización, bien por tratamientos oxidativos o bien por sales de diazonio de los SWCNT; con la separación de tintas de SWCNT en metálicos o semiconductores; y con los tratamientos postdepósito en las películas de SWCNT (procesado láser, tratamiento de inmersión y tratamiento electroquímico) son aportes muy importantes al desarrollo de la nanotecnología con SWCNT.

- Mediante los procesos fisicoquímicos de funcionalización descritos en esta Tesis Doctoral se consigue la modificación y el control de los niveles electrónicos en la DOS de los materiales de SWCNT en polvo y que, posteriormente, al usarlos para la preparación de películas, conservan sus propiedades. Las películas preparadas con SWCNT oxidados muestran los grupos hidroxilo, éster, carbonilo y carboxilo en la superficie. La elección de la oxidación en fase gas o con ácido nítrico no es trivial ya que las propiedades finales de las películas de SWCNT son diferentes. Mientras las películas obtenidas con SWCNT oxidados por HNO_3 dan lugar a procesos de transferencia de carga de electrones desde el SWCNT a los grupos oxigenados anclados en la pared, creando un efecto de dopado *p*- y por tanto, disminuyendo el nivel de Fermi; las preparadas con SWCNT oxidados al aire no. La funcionalización de SWCNT por sales de diazonio utilizando distintas aminas dio lugar a SWCNT dopados selectivamente tipo *p*- y tipo *n*-. Las películas preparadas los SWCNT dopados *p*- y *n*- se utilizaron como electrodos en una celda electroquímica y se comprobó que el dopado selectivo conduce a modificaciones en las propiedades fotoelectroquímicas de los SWCNT afectando, especialmente, a la fotocorriente catódica. De esta manera, se abren nuevas posibilidades en aplicaciones optoelectrónicas como la conversión de *n*- o *p*- energía solar o creación de fotosensores.
- Se prepararon también películas con SWCNT a partir de dispersiones de SWCNT con distintas quiralidades obtenidas por la separación con columna cromatográfica de gel. Estas películas se usaron como electrodos. Mediante voltamogramas cíclicos se observa que una alta concentración de SWCNT metálicos conduce a un aumento de la capacidad de doble capa. Sin embargo, los electrodos con contenido en SWCNT semiconductores mayoritariamente

muestran picos faradaicos. Esto revela una relación entre las propiedades ópticas de los SWCNT y su respuesta electroquímica, y sugiere nuevos caminos para transferir las propiedades de la nanoescala a los sistemas macroscópicos.

- Al utilizar procesamiento por láser se consiguieron películas de SWCNT transparentes y conductoras. Se encontró que el efecto sobre los SWCNT era bastante diferente dependiendo de la longitud de onda láser elegida, lo que se atribuye a la condición de resonancia de los propios SWCNT. Se observa que en la película de SWCNT metálicos, éstos han reaccionado selectivamente con el láser IR y que sus homólogos semiconductores son más sensibles al láser UV. Puede inducirse una oxidación preferencial SWCNT a través de tratamiento con láser de distintas longitudes de onda.
- A través del tratamiento por inmersión se muestra que es posible mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y de adhesión en las películas flexibles y transparentes de SWCNT en PET y PVDF. Se trata de un tratamiento sencillo y rápido que implica sumergir las películas de SWCNT en distintas disoluciones, dependiendo del sustrato, a temperatura ambiente para mejorar la adhesión, y realizar un decapado para eliminar el exceso de SWCNT. Se observó que la transmitancia y la conductividad aumentaron. El aumento de la conductividad se debe a un proceso de dopado y a la reducción de la resistividad entre los contactos de SWCNT. La adhesión de SWCNT en los sustratos plásticos PET y PVDF mejoró extremadamente después de tratar las películas con HNO_3 y NMP, respectivamente. Este modelo se podría extrapolar a otros sustratos poliméricos eligiendo las disoluciones adecuadas en cada caso. Los resultados muestran la incrustación de los SWCNT en el polímero formando un material compuesto, siendo éste el factor principal para la excelente adhesión de la superficie de PET y PVDF.
- Con el tratamiento electroquímico en acetonitrilo se consiguen crear centros activos que aumentan la capacidad electroquímica en electrodos de SWCNT. Cuando estos electrodos se extraen de la celda electroquímica y entran en contacto con el aire, los centros activos pasan a ser defectos en la red sp^2 y parte de los SWCNT se destruyen. Selectivamente, los SWCNT metálicos se encuentran más afectados por este tratamiento.

Perspectivas

En esta Tesis Doctoral se han mostrado diversos materiales de SWCNT (en polvo, tintas y películas) incluyendo su preparación, procesado fisicoquímico y estudio de las propiedades para su posible aplicación en dispositivos. Se han realizado así estudios de ciencia básica para desarrollar nuevo conocimiento aplicable a la investigación de nuevos materiales de SWCNT y CNH.

Las investigaciones en el campo de la nanoelectrónica se están concentrando en la aplicación de los CNT como nuevo elemento fundamental de los FET. La producción de CNT FET ya fue realizada por Avouris y su grupo en IBM, por Dekker y su grupo en la Universidad de Delft (Holanda) y su integración como base de circuitos lógicos también fue ya realizada por el grupo de Avouris. Los CNT también podrían reemplazar al cobre como material interconector en circuitos, debido a que pueden formar complejas redes interconectadas y a que permiten densidades de corrientes más altas que el cobre, sin migración eléctrica. De manera adicional, se ha demostrado que las películas o matrices de SWCNT alineados poseen propiedades de emisión de campo lo que podría convertirlos en el elemento base de pantallas, amplificadores y hasta de propulsores en el espacio. Al igual que ocurrió en la industria del silicio, se está realizando un gran esfuerzo para mejorar la pureza de los nanomateriales de carbono. Aunque algunas aplicaciones, como los electrodos transparentes de SWCNT para pantallas táctiles y OLED ya se han demostrado a escala de laboratorio, la estabilidad del material, la escalabilidad, la reproducibilidad y el costo aún deben mejorarse.

Las perspectivas de comercialización de dispositivos basados en CNT continuarán influyendo en la investigación. A día de hoy, todavía quedan retos que entender con respecto a los CNT, como el control de la pureza y las quiralidades de las muestras de CNT, los métodos de separación escalables y la integración de CNT en dispositivos comerciales flexibles. A pesar de estos retos, las películas de SWCNT pronto serán un componente en las aplicaciones de dispositivos comerciales, especialmente como películas conductoras flexibles para pantallas táctiles, que seguirán con su integración en aplicaciones de visualización y celdas fotovoltaicas, y potencialmente para aplicaciones de almacenamiento de energía.

Anexo: lista contribuciones científicas

- Hernández-Ferrer, J.; Ansón-Casaos, A.; Víctor-Román, S.; Santidrián, A.; Benito A.M.; Maser, W.K., Charge-transfer characteristic in carbon nanostructure/metal oxide photoelectrodes efficiently probed by hydrogen peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, 828, 86-90.
- Santidrián, A.; Lozano, N.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Ansón-Casaos, A., Preparation of metallic and semiconducting SWCNT inks by a simple chromatographic method: A two-parameter study. *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics* **2018**, F2, 229-238.
- Santidrián, A.; Sanahuja, O.; Villacampa, B.; Diez, J.L.; Benito, A.M., Maser, W.K.; Muñoz, E.; Ansón-Casaos, A.; Chemical Postdeposition Treatments To Improve the Adhesion of Carbon Nanotube Films on Plastic Substrates. *ACS Omega* **2019**, 4, 2804-2811.
- Ansón-Casaos, A.; Rubio-Muñoz, C.; Hernández-Ferrer, J.; Santidrian, A.; Benito, A. M.; Maser, W. K., Capacitive and Charge Transfer Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes in TiO₂ Electrodes. *ChemPhysChem* **2019**, 20, 838-847.
- Santidrián, A.; González-Domínguez, J.; Diez-Cabanes, V.; Hernández-Ferrer, J.; Maser, W.K.; Benito, A.M.; Ansón-Casaos, A.; Cornil, J.; Ros, T.; Kalbác, M., A tool box to ascertain the nature of doping and photoresponse in single-walled carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, 21, 4063-4071.

